

Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería Mecánica

Aleaciones de Ti de bajo coste:
Procesamiento por pulvimetalurgia y estudio de oxidación

Autor:
Eduardo Reverte Palomino

Director:
Elena Gordo Odériz

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química
Leganés, Octubre 2017

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis padres José María y María Francisca por todo su apoyo incondicional y sacrificios. A mi hermano José María por todos sus consejos que me han ayudado en este largo camino. Muchas gracias.

A mis amigos por sus ánimos y apoyo durante todos estos años. Gracias Sergio García, Raúl, Joaquín, Sergio Valdés, Enrique y José Luis por todos los buenos momentos.

Agradecer también a mis dos antiguos profesores de instituto, Roberto Tabasco y Diego Hernández que me inculcaron la profesión de ingeniero desde los primeros momentos.

A todas las personas que he tenido el pacer de conocer en el Departamento de Ingeniería de Materiales y más en concreto al Grupo de Tecnología de Polvos. Muchas gracias Elena por todas las enseñanzas, por brindarme esta oportunidad y por qué me has hecho descubrir lo increíble que es esta rama investigadora.

Muchas gracias Caterina por toda tu ayuda prestada en el laboratorio, por los consejos y por todos los buenos momentos. Se que en un futuro serás una fantástica profesora.

Agradecer también a Sofia por todas tus enseñanzas y ayuda que me has prestado en cualquier momento.

Muchas gracias Eric por todos los consejos, por todas las horas en el laboratorio y por los ánimos que me dabas. No olvidaré ese mes de junio trabajando en el laboratorio con Rock FM de fondo.

Todos vosotros tendréis siempre mi gratitud

Índice de contenido

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. Introducción y objetivos.....	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos de la investigación.....	4
1.3 Estructura del trabajo.....	5
2. Estado general sobre el conocimiento del Titanio.....	6
2.1. Revisión histórica del Titanio	6
2.2. Propiedades del Titanio.....	8
2.2.1. Características elementales	8
2.2.2. Estructura cristalina de formación	10
2.3. Aleaciones de Titanio	11
2.4. Clasificación de aleaciones de Titanio.....	12
2.5. Aleación Ti7Fe	14
2.6. Introducción del Hidruro de Titanio a la composición	15
2.7. Aplicaciones.....	17
2.8. Tecnología de polvos.....	21
2.8.1. Ruta pulvimetalúrgica convencional.	21
2.8.2. Procesos “Full-Density”	23
2.9. Oxidación en alta temperatura	24
2.9.1. Mecanismos de oxidación en aleaciones de titanio.....	25
2.9.2. Oxidación de alta temperatura en aleaciones Ti-Fe.....	26
3. Procedimiento Experimental.....	27
3.1. Producción y preparación de las muestras	27
3.1.1. Materiales de partida	27
3.1.2. Criterios para seleccionar las composiciones objeto de estudio	28
3.1.3. Fabricación de los materiales por PM: Compactación y sinterización.....	33
3.1.4. Preparación metalográfica de las muestras	35
3.2. Caracterización de muestras	37
3.2.1. Estudio propiedades físicas: Densidad y reducción de masa/volumen	37
3.2.2. Estudio propiedades mecánicas: Macrodureza	38
3.2.3. Estudio de la Microestructura.....	38
3.3. Estudio de oxidación a alta temperatura en horno de mufla	39
3.3.1. Difracción de Rayos X.....	41

4.	Resultados	42
4.1.	Propiedades Físicas: Densidad	42
4.2.	Propiedades Físicas: Reducción de masa y volumen	44
4.3.	Propiedades Mecánicas: Macro dureza	45
4.4.	Microestructura	47
4.4.1.	Microscopia electrónica de Barrido (SEM).....	47
4.4.2.	Difracción de rayos X.....	59
4.5.	Ensayo de oxidación en horno de mufla	61
4.5.1.	Ensayo de 600 °C.....	63
4.5.2.	Ensayo de 500 °C.....	64
4.5.3.	Análisis de las capas de óxido mediante SEM.....	65
4.5.4.	Difracción de rayos X.....	71
5.	Conclusiones.....	75
6.	Líneas futuras	76
7.	Planificación, presupuesto y marco regulador.....	77
	INDICE DE FIGURAS	81
	INDICE DE TABLAS	83
	REFERENCIAS.....	84

RESUMEN

Durante las dos últimas décadas tanto el titanio como las aleaciones de titanio han sido foco de estudio de múltiples investigaciones. El origen de todo este interés centrado en un único material radica en el intento constante de aprovechar las excelentes características de las que dispone.

Las aleaciones de titanio son ampliamente usadas en la industria aeroespacial y biomédica; sin embargo, el alto coste de estas aleaciones ha impedido su expansión en otros mercados como el del automovilismo. En este punto las técnicas pulvimetalúrgicas surgen como alternativa que permite reducir los costes de producción. En comparación con los procesos tradicionales de fabricación la tecnología de polvos consigue reducir gran cantidad de etapas y a la vez realizar un aprovechamiento prácticamente del 100% del material utilizado.

En este proyecto para conseguir fabricar aleaciones de bajo coste se han utilizado elementos de aleación de menor coste que los habituales en aleaciones de titanio. La aleación de partida se escogió a partir de estudios previos, en los que se utiliza hierro como aleante mostrando propiedades mecánicas comparables a las de aleaciones comerciales. La composición base utilizada ha sido Ti-7Fe.

Los cambios más importantes introducidos en este trabajo son:

- Utilización del Hidruro de Titanio como polvo de partida.
- Introducción del aluminio (Ti-7Fe-3Al) y del cromo (Ti-7Fe-5Cr) como elementos nuevos de aleación de bajo coste.

Para la fabricación se siguió una ruta tradicional pulvimetalúrgica, con sus respectivas etapas de compactación y sinterización. Una vez preparados los materiales se realizó una caracterización de microestructura mediante microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X. En ensayos posteriores también se midieron propiedades como la densidad, reducciones máscas/volumétricas y la dureza.

Por último, como ensayo principal de este proyecto se realizaron dos estudios de oxidación a alta temperatura, primero uno a 600 °C y otro posterior a 500 °C, ambos durante un periodo completo de 300 horas, tomando medidas en tiempos intermedios. El análisis consistió en cuantificar la variación másica que sufre cada uno de los materiales y de observar las distintas cinéticas de formación de óxido resultantes.

Los resultados del ensayo de oxidación son un éxito, esta nueva información obtenida nos permite comprender mejor los cambios que producen el añadido del Aluminio o del Cromo en las composiciones. Con estos nuevos datos se podrá valorar en un futuro la introducción de estas dos nuevas aleaciones en la industria.

ABSTRACT

Titanium and its alloys have been widely used in aerospace and biomedical industry. Due to high cost of its materials and metalworking, titanium can't be used in a large scale in other applications like automotive industry unless its cost is reduced to an acceptable level. Powder metallurgy (PM) has been taken into account as an alternative technique to achieve a low-cost titanium alloys. An example of this type of alloys is the Ti-7Fe composition.

Ti-7Fe low cost alloy has demonstrated that its mechanical properties are comparable to those of the Ti-6Al-4V, however there are very few studies regarding its oxidation behaviour. In the present work, two different Ti-7Fe low cost alloys were designed and produced by conventional PM with the purpose of studying its oxidation behaviours.

The test was carried out on static air at 600 °C and 500 °C for 300 hours. The mass gain measurements and the observation of the oxide scale reveals a different oxidation kinetic depending on the temperature.

1. Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Este trabajo de fin de grado (TFG) se enmarca en la línea de investigación en aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas que se desarrolla en el Grupo de Tecnología de Polvos de la Universidad Carlos III de Madrid. Existen varios trabajos previos, el último de los cuales ha sido el trabajo de fin de grado “Comportamiento de corrosión y oxidación en una aleación de titanio de bajo coste producida con tecnologías de polvo” (2016) realizado por Ana María Montero Sáez.[1] La realización de este proyecto tiene como objetivo el diseño, fabricación y posterior estudio de oxidación de dos nuevas aleaciones de titanio; con los resultados obtenidos se podrá concluir la viabilidad de las composiciones propuestas en el sector industrial.

El titanio es fácilmente obtenible de la corteza terrestre, situado como el noveno elemento más abundante en la tierra, y el cuarto entre los metales. Tiene la resistencia específica más elevada de todas las familias de metales, su resistencia a la corrosión es excepcional y es biocompatible con cualquier tejido orgánico. Sin embargo y a pesar de tener todas estas características el elevado coste de producción ha obligado a que su utilización se vea limitado únicamente a sectores de alto valor añadido. Un ejemplo son las industrias aeroespaciales, médicas o militares.

Los tres factores clave a modificar para intentar solventar el problema de los altos costes son: [2]

- Actuar sobre las composiciones de las aleaciones, utilizando de esta manera elementos de aleación más económicos que los habituales en el Titanio.
- Mejorar los métodos de obtención del titanio.
- Desarrollar métodos de producción de titanio más económicos. En este sentido, las técnicas pulvimetalúrgicas se han convertido en una alternativa viable para la reducción de costes.

En trabajos previos se ha trabajado en la sustitución del vanadio como elemento estabilizador beta, este hecho viene impulsado debido al alto coste del vanadio en comparación al resto de elementos. Uno de los elementos elegidos como sustituto es el hierro, también estabiliza la fase beta del titanio y por lo tanto se conseguirían microestructuras alfa+beta similares a la aleación Ti-6Al-4V, la más utilizada en la industria.

Las publicaciones relacionadas sobre las aleaciones Ti-Fe por vía PM se han investigado esencialmente desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, obteniendo resultados prometedores en los materiales con porosidades bajas. Sin embargo, es importante también realizar estudios sobre el comportamiento en alta temperatura de las aleaciones, especialmente su comportamiento a oxidación.

1.2 Objetivos de la investigación

El objetivo principal de este trabajo es producir mediante técnicas pulvimetalúrgicas dos aleaciones de Ti de bajo coste y realizar el correspondiente ensayo de oxidación en alta temperatura. Para la fabricación de los materiales se han seleccionado tres metales de aleación, Hierro (Fe), Aluminio (Al) y Cromo (Cr).

El objetivo principal del trabajo es estudiar la influencia de la adición de Cr y Al en el comportamiento a oxidación en alta temperatura de una aleación Ti-7Fe obtenida mediante técnicas pulvimetalúrgicas. El porcentaje de partida del Fe se ha tomado en base a estudios previos.[1], [3], [4] Para el desarrollo de este objetivo principal se han planteado los siguientes objetivos parciales.

- Diseño de las aleaciones
- Producir las probetas de ensayo de las aleaciones diseñadas por vía pulvimetalúrgica. Este objetivo implica mezcla, prensado y sinterización de los polvos, y a la vez puesta a punto de estos procesos.
- Caracterización de las piezas sinterizadas, mediante estudio de:
 - Densidad
 - Porosidad
 - Variación de masa y volumen
 - Macro dureza
 - Análisis de la microestructura
 - Estudio por difracción de rayos X (DRX)
- Ensayo de oxidación en alta temperatura, y posterior caracterización para comprobar los mecanismos de oxidación y su relación con la microestructura.

1.3 Estructura del trabajo

Este proyecto está dividido en 5 capítulos:

Capítulo 1 *Introducción*. Parte donde quedan reflejados los objetivos propuestos a alcanzar, delimitar los estudios previos de donde se parte y cuáles son las motivaciones que impulsaron a realizar este proyecto.

Capítulo 2 *Estado general sobre el conocimiento del Titanio*. Revisión general sobre el estado actual en el que se encuentra la industria metalúrgica del Titanio. Antecedentes históricos y descripción de las propiedades propias del material

Capítulo 3 *Procedimiento experimental*. Descripción de los procedimientos experimentales llevados a cabo durante el trabajo.

Capítulo 4 *Resultados*. Exposición de los resultados obtenidos durante las pruebas realizadas.

Capítulo 5 *Conclusiones*. Interpretación de los resultados obtenidos y comparación con los estudios previos propuestos como punto de partida.

Capítulo 6 *Líneas futuras*. Propuesta de futuras investigaciones a seguir ligadas a los resultados obtenidos en este proyecto.

Capítulo 7 *Planificación, presupuesto y marco regulador*. Apartado resumen sobre la planificación seguida para la realización de este trabajo de fin de grado y de su consecuente presupuesto y marco regulador.

2. Estado general sobre el conocimiento del Titanio

2.1. Revisión histórica del Titanio

El Titanio está presente en la corteza terrestre en un nivel alrededor del 0.6% y los recursos minerales más importantes son Ilmenita ($FeTiO_3$) y Rutilo (TiO_2). El descubrimiento de este nuevo elemento se fecha en 1791, por parte del químico y mineralogista británico William Gregor. Para lograr obtener el óxido de Titanio primero tuvo que partir de la arena magnética (Ilmenite) del río Helford, en Cornwall, y mediante procesos magnéticos y tratamientos con ácido clorhídrico resultó en el descubrimiento de un nuevo elemento. [5]

Cuatro años después el químico alemán Martin Heinrich Klaproth analizó muestras de Rutilo provenientes de Hungría e identificó el óxido característico de este nuevo elemento, el mismo que identificó Gregor. Klaproth nombró el nuevo elemento como Titanio en honor a los titanes, hijos de la madre tierra en la mitología griega. En años posteriores se produjeron muchos intentos para aislar y procesar el metal a través del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) como paso intermedio. En la actualidad aún sigue siendo un elemento difícil de procesar por su elevada tendencia a reaccionar con el oxígeno y el nitrógeno. [6]

No fue hasta los años 1937-1940 que se desarrollara un proceso comercial atractivo para su producción. Diseñado por Kroll en Luxemburgo el método consistía en la reducción del tetracloruro de Titanio con Magnesio en una atmósfera inerte de gas. El Titanio resultante se llama “Titanio esponja” por su apariencia porosa y esponjosa. Este método aún sigue siendo esencialmente inalterado y es el proceso dominante para la obtención del Titanio en la actualidad.

El tratamiento del “Titanio esponja” presentó desafíos para los ingenieros en la década de 1940, no había factorías disponibles que lograsen fundir el metal sin que se produjera contaminación. Dos métodos fueron estudiados por Kroll, inventor del proceso de reducción por magnesio, para solventar estas dificultades:

- Un método empleaba técnicas pulvimetalúrgicas con compactación y sinterización, con un posterior tratamiento en frío o en caliente para producir pequeñas cantidades de metal disponibles para inspección y ensayo. Sin embargo, se hallaron rastros residuales de Cloruro de Magnesio ($MgCl_2$) entre las partículas de metal, lo que reducía las propiedades mecánicas y su soldabilidad.
- El segundo método era utilizar una variación del horno de arco eléctrico inventado por Werner Von Bolton para fundir Tantalio. Utilizó un electrodo no consumible de tungsteno toriado junto con un crisol refrigerado por agua. Modificaciones posteriores llegaron a crear el horno eléctrico de arco en vacío con electrodo consumible.

El interés por las propiedades del Titanio empezó después de la segunda guerra mundial, finales de la década de 1940 y principios de 1950. El gobierno norteamericano impulsó la creación de fábricas de “Titanio esponja”, un ejemplo son TIMET (1951) y RMI (1958). Países como Reino Unido, Francia, Japón y la Unión Soviética siguieron el mismo ejemplo, ampliando la producción de Titanio. Rápidamente se crearon una larga serie de aleaciones comerciales, con la industria aeroespacial como principal cliente de este material.

La década de 1980 se caracteriza por la transformación de unas generaciones basadas en el desarrollo tecnológico a una nueva etapa en la que la economía era la prioridad en los países productores. La producción mundial de “Titanio esponja” incremento considerablemente hasta 1990 para poco después sufrir las fluctuaciones debidas a la demanda en el sector aeroespacial. [6] Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar nuevas aplicaciones y así estabilizar la producción cíclica de Titanio en industrias con presupuestos más bajos, algunos ejemplos son:

- Ingeniería civil
- Bienes de consumo (relojes, joyería, accesorios deportivos)
- Aplicaciones médicas
- Industria química
- Automoción

A la demanda variable del sector aeroespacial también hay que añadirle los elevados costes de producción debidos al método Kroll, como resumen, si se quiere extender el uso del Titanio en otros sectores primero debemos obtener alternativas de bajo coste. En los últimos 20 años un gran número de procesos pulvimetalúrgicos (Tabla 1) han sido desarrollados en un intento de abaratar los costes de producción a pesar de una bibliografía histórica bastante crítica en relación a problemas con la porosidad residual o la contaminación. [7]

Tabla 1 Técnicas PM de obtención de Titanio

TECNICAS	COMENTARIO
FRAY-FARTHING-CHEN (FFC)	Oxido, $CaCl_2$ fundido electrolítico
MATERIALS & ELECTROCHEMICAL RESEARCH (MER)	Oxido, electrolítico
SRI INTERNATIONAL – DIRECT PRODUCTION OF TITANIUM POWDER	Reducción de $TiCl_4$ por cama fluidizada de H_2
POLAR TITANIUM PROCESS (BHP BILLITON)	Oxido electrolítico
MIR - CHEM	Reducción de Yoduro

Actualmente el futuro pulvimetalúrgico del Titanio es prometedor debido a métodos como “Prealloyed (PA)/ Hot Isostatic Press (HIP)”, “Blended Elemental (BE)”, “Metal Injection molding (MIM)” y especialmente la técnica “Additive manufacturing (AM)”. [7][8][9]

2.2. Propiedades del Titanio

2.2.1. Características elementales

El Titanio ha sido reconocido por más de 200 años con la posición número 22 en la tabla periódica, con la simbología Ti y una masa atómica de 47,867 u.[5] Entre los 118 elementos químicos del sistema periódico alrededor del 85% son metales o metaloides, y de entre las distintas maneras de clasificar un metal, el Titanio se define como no ferroso y ligero.

En la siguiente tabla se pueden observar algunas características básicas del Titanio en comparación con el Hierro, Níquel y Aluminio, principal competidor en aplicaciones ligeras:

Tabla 2 Comparación de los metales más utilizados en Ingeniería

	Metales Ligeros		Metales Pesados	
	Ti	Al	Fe	Ni
Densidad (g/cm ³)	4.5	2.7	7.9	8.9
Temperatura de ebullición (°C)	3289	2467	2750	2732
Temperatura de Fusión (°C)	1670	660	1538	1455
Módulo elástico (GPa)	115	72	215	200
Límite elástico (MPa)	1000	500	1000	1000
Estructura cristalina	BCC → HCP	-	FCC → BCC	-
Reactividad con el Oxígeno	Muy alta	Alta	Baja	Baja
Precio del metal	Muy alto	Medio	Bajo	Alto

Las principales características del Titanio son:

2.2.1.1. Elevada relación resistencia/densidad

Posee la resistencia específica más alta de todos los metales ingenieriles: alta resistencia mecánica a pesar de tener una densidad el doble que la del Aluminio y alrededor de la mitad de la del níquel o la del hierro. Esto se traduce en una elevada resistencia frente a esfuerzos con un peso relativamente bajo. Se trata de una de las primeras ventajas para la selección y diseño en el sector industrial.

2.2.1.2. Alta resistencia a corrosión

La alta reactividad con el oxígeno a temperatura ambiente provoca la inmediata formación de una fina capa de óxido protector, por este motivo es considerado como un material versátil y de gran fiabilidad en entornos agresivos como por ejemplo frente a cloruros, agua de mar o medios ácidos.

Por el contrario, en temperaturas superiores a 600 °C la velocidad de difusión aumenta rápidamente, provocando que el material se fragilice y la capa de óxido crezca en exceso.

2.2.1.3. Excelentes propiedades a alta temperatura

El titanio puro por si solo mantiene sus excelentes propiedades hasta una temperatura aproximadamente de 600 °C (1100°F), rango donde comienzan a ocurrir cambios estructurales que modifican y empeoran las características propias del metal. En cambio, las aleaciones de titanio, más en concreto las diseñadas para alta temperatura, pueden soportar temperaturas más elevadas que las anteriores.

En temperaturas alrededor de los 400 °C, la efectividad de la aleación comercial Ti-6Al-4V se ve limitada por los enormes esfuerzos de fluencia y fatiga. En estos casos, es común el uso de aleaciones alfa de alta temperatura tales como Ti-6242, IMI 834, Ti-SF61 o Ti-SF60. [6]

Las aleaciones diseñadas para usos en alta temperatura en general siguen varios principios:

- La velocidad de difusión en la fase beta es alrededor de dos órdenes de magnitud superiores a la de la fase alfa, por este motivo el objetivo es reducir las cantidades totales de elementos betágenos en la composición (Fe, V, Mo, Nb), en favor de una mayor cantidad de alfégenos (Zr, Al, Sn)
- Con la reducción de la fase alfa, las colonias de fase beta de la microestructura se ven reducidas hasta prácticamente anularse. En este caso, los deslizamientos de las dislocaciones se producen fácilmente en aplicaciones prolongadas; finalmente el material rompe por la aplicación reiterada de las fuerzas de fatiga.

Para solucionar estos problemas de fatiga es necesario introducir elementos intermetálicos que obstaculicen el movimiento de las dislocaciones, para ello se añade por ejemplo Silicio, Zirconio o Aluminio. De esta forma, la precipitación de $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ o Ti_3Al crea barreras efectivas contra el movimiento de las dislocaciones.

2.2.1.4. Biocompatibilidad

La superficie del Ti está compuesta principalmente por TiO_2 , el cual posee cualidades bioquímicas beneficiosas. La capa de unos 4-6 nm contiene al menos dos tipos de grupos hidroxilos, ácido y básico, y pueden ser absorbidos e interactuar con los fluidos cercanos. La adaptabilidad del Titanio en el organismo es perfecta, sin alterar ni producir reacciones perjudiciales, resultando en un material apto para ser utilizado en implantes y prótesis humanas.[10]

2.2.1.5. Características secundarias

Entre las propiedades menos conocidas e importantes pertenecientes al Titanio se encuentran:

- Superconductividad, concretamente las aleaciones Ti-Nb
- Efecto memoria de la forma en aleaciones Ti-Ni
- Absorción y de-absorción de hidrogeno
- Resistencia frente al fuego

2.2.2. Estructura cristalina de formación

El titanio existe con dos modificaciones alotrópicas al igual que gran variedad de metales, por ejemplo, Zr, Ca, Co, o Fe. Sin embargo, estas estructuras cristalinas solo son estables en un determinado rango de temperaturas. La temperatura de transición entre las dos formas alotrópicas también es llamada comúnmente “transus”, que en el caso del titanio puro es en torno a 882°C, no obstante, varía constantemente al estar fuertemente influenciada por la pureza del metal y de sus aleantes. [5], [11]

En temperatura ambiente, el Titanio presenta una estructura cristalina hexagonal compacta estable, denominada alfa:

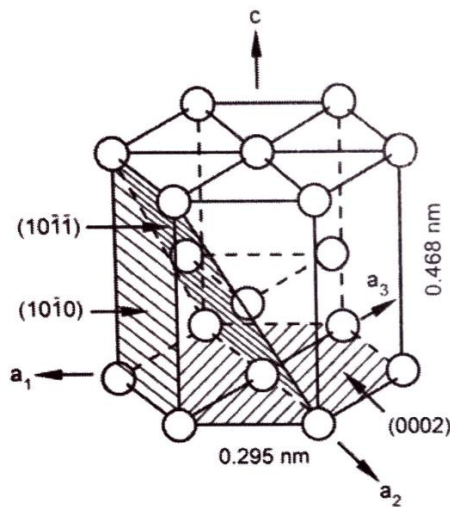


Figura 1 Celda unidad de fase Alfa [5]

En elevadas temperaturas por el contrario aparece la estructura beta (BCC) que es estable entre 882°C y la temperatura de fusión del material:

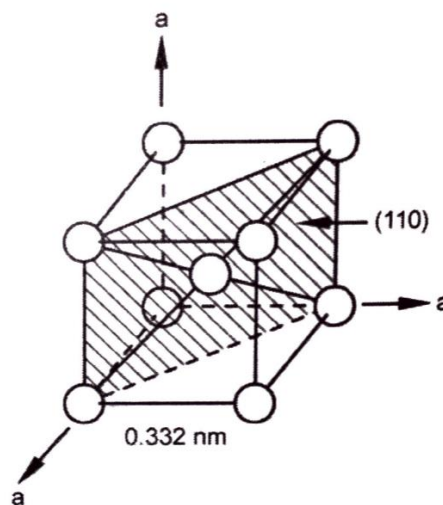


Figura 2 Celda unidad de fase Beta [5]

2.3. Aleaciones de Titanio

Las propiedades, composiciones y microestructura de las aleaciones en base Titanio dependen principalmente de sus dos transformaciones alotrópicas, en consecuencia, es imprescindible saber estabilizar y controlar el comportamiento de estas dos fases, ya sea individualmente o en presencia de más elementos que favorezcan la fase alfa o beta. La configuración electrónica del titanio es $[3d^2 4s^2]$, la cual conserva una de sus capas incompleta, esta característica facilita la formación de soluciones solidas con otros elementos que tengan porcentajes de tamaño un 20% mayor o menor en comparación al propio titanio.

Los elementos de aleación en titanio se dividen en distintas clases según el efecto que producen en la solubilidad de las fases Alfa o Beta:

Elementos Alfágenos

Los estabilizadores alfégenos favorecen el desarrollo de la fase Alfa (α) cuando están disueltos en una matriz de titanio, lo que se puede traducir en un aumento de la temperatura de transición α - β (882 °C para Ti puro) dependiente de la cantidad de soluto utilizado. Tenemos como ejemplo por parte de los metales de transición el Al, Sn, Ga, Zr y de los elementos intersticiales el O, N, C, H, ya sea de forma individual o en combinación. El elemento alfégeno más utilizado en aleaciones de Titanio es el aluminio y es debido a que es el único metal común que eleva la temperatura de transición y a la vez tiene una gran solubilidad tanto en la fase α como en la β . Normalmente en las aleaciones de Titanio el contenido en aluminio no sobrepasa el 7% o el equivalente en aluminio del 9% porque produce la precipitación de Ti_3Al , fragilizando el producto final.

Elementos Betágenos

Los elementos betágenos al contrario que los alfégenos disminuyen la temperatura de transición α - β y están divididos en dos tipos: Isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) o Eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si, H) según el tipo de diagrama de fases resultante. Los elementos isomorfos más usados son el V, Mo y Nb porque con suficiente concentración se es capaz de estabilizar la fase beta en temperatura ambiente. Elementos como el Ta y el Re raramente son usados en aleaciones.

Entre los elementos eutectoides se encuentran el Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn, W, Pd y Bi; siendo los más usados el Cromo, Hierro y el Silicio. En esta categoría hay que destacar la utilización del Hidrogeno, muy importante en la producción de Titanio HDH (Hydrogenation/dehydrogenation) por su uso como aleante temporal.

En la Figura 3 se puede ver los cambios que producen los elementos en los diagramas de fases; mientras que los costosos isomorfos no producen intermetalicos los eutectoides si que lo hacen. Por estos motivos las industrias prefieren usar elementos isomorfos en contra de unos gastos de producción mayores.

Elementos Neutrales

Este tipo de elementos inicialmente bajan la temperatura de transformación α - β , pero con mayores concentraciones aparece un comportamiento alfégeno que aumenta la temperatura de transformación alotrópica. El Zr o el Sn son ejemplos de elementos que poseen este comportamiento.

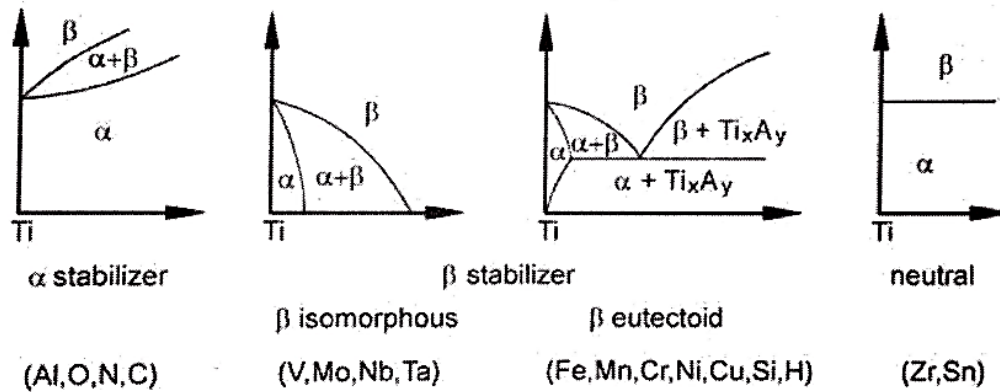


Figura 3 Efecto de los elementos aleantes en los diagramas de fase [5]

2.4. Clasificación de aleaciones de Titanio

Las aleaciones en base titanio se clasifican en alfa (α), near-alfa, beta (β) y alfa+beta ($\alpha+\beta$), según los elementos añadidos y de las fases presentes en la microestructura. Dependiendo de la cantidad de material estabilizador β podemos obtener una u otra microestructura y como ejemplo ilustrativo tenemos la Figura 4.

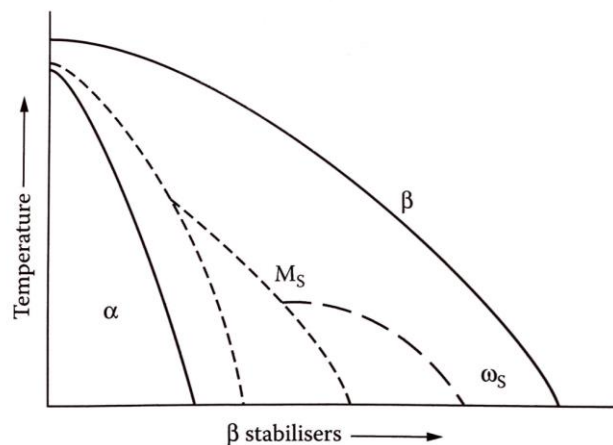


Figura 4 Diagrama de fases esquemático de aleaciones $\alpha+\beta$ [11]

Aleaciones Alfa (α)

Este tipo de materiales son aleaciones de fase única que han sido endurecidos por solución sólida con el añadido de estabilizadores Alfa (α). Estas composiciones mantienen muy buenas propiedades a alta temperatura, pero con el inconveniente de que no son susceptibles a tratamientos térmicos de modificación microestructural.

En la categoría de los elementos intersticiales el Oxígeno se considera como beneficioso cuando se quiere obtener una determinada resistencia final, de aquí radica la existencia de los distintos grados comerciales puros de titanio (Tabla 3) a pesar de que en muchas ocasiones es tratado junto con el nitrógeno como impureza.

Tabla 3 Grados comerciales del Titanio

Nomenclatura	Composición (wt%)	$T_{\beta}(^{\circ}\text{C})$
Grado 1	CP-Ti (0.2Fe, 0.18O)	890
Grado 2	CP-Ti (0.3Fe, 0.25O)	915
Grado 3	CP-Ti (0.3Fe, 0.35O)	920
Grado 4	CP-Ti (0.5Fe, 0.40O)	950
Grado 7	Ti-0.2Pd	915
Grado 12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	880

Aleaciones Cuasi-Alfa (α)

A pesar de que técnicamente pertenecen al grupo de aleaciones ($\alpha+\beta$), sus buenas características en altas temperaturas hacen que sea incompatible categorizarlas con el resto de aleaciones. Pequeñas adicciones de estabilizadores β (1-2%) mejoran la resistencia última del material y la resistencia a fluencia.

Aleaciones alfa+beta ($\alpha+\beta$)

Las aleaciones tipo ($\alpha+\beta$) están incluidas desde la línea de transformación $\alpha/(\alpha+\beta)$ hasta la intersección de la línea de transformación martensítica con la temperatura ambiente. (ver Figura 4) Normalmente contienen entre 4-6% de estabilizador betágeno y una de sus características es que pueden ser tratadas térmicamente y conseguir una amplia gama de microestructuras (α' , α'' , ω) y propiedades.

La aleación más utilizada en la industria, Ti-6Al-4V, pertenece a esta categoría por sus excelentes y ampliamente corroboradas características.

Algunos ejemplos más de aleaciones son los mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4 Aleaciones de Ti comerciales ($\alpha+\beta$)

Nomenclatura	Composición (wt%)	$T_{\beta}(^{\circ}\text{C})$
Ti-811	Ti-8Al-1V-1Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045
Ti-6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995
Ti-6-4	Ti-6Al-4V (0.2O)	995
Ti-6-4 ELI	Ti-6Al-4V (0.13O)	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	975

Aleaciones metaestables Beta (β)

Aleaciones pertenecientes a este grupo son las que contienen un 10-15% de estabilizador betágeno y que a temperatura ambiente consiguen retener la fase beta. Posteriormente esta fase puede ser tratada térmicamente para conseguir una estructura α muy fina llamada Widmanstätten. Las características más destacables es que tienen alta resistencia mecánica, alta dureza y que admiten ser templadas y forjadas en un alto rango de temperaturas.

Algunos ejemplos son los mostrados en la Tabla 5

Tabla 5 Aleaciones comerciales de Ti β metaestables

Nomenclatura	Composición (wt%)	$T_{\beta}(^{\circ}\text{C})$
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890
SP-700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900
Beta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800
Beta 21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	810
Ti-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	810
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730
B120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	700

Aleaciones beta (β)

Con adiciones de elementos betágenos alrededor del 30% se consigue estabilizar la fase β a temperatura ambiente. Son parecidos a los metales refractarios en aspectos tales como su alta densidad y pobre ductilidad, y aunque la mayoría de aleaciones comerciales no son de fase beta, su uso ha incrementado en aplicaciones específicas. Un ejemplo es el sector biomédico donde se utilizan por sus bajos módulos elásticos y su alta resistencia a la corrosión.

2.5. Aleación Ti7Fe

La introducción del Hierro como elemento de aleación mediante técnicas pulvimetalúrgicas ya fue estudiado con anterioridad. En estas investigaciones [1], [3], [12] se consiguieron materiales con buenas propiedades y a la vez con un coste reducido. La utilización de elementos de bajo coste implica el inconveniente de la posible aparición de intermetálicos, sin embargo, se ha comprobado que mediante tecnología de polvos se evita este problema incluso para composiciones mayores del 5%, de aquí el origen de nuestro material de partida Ti-7Fe. [1], [3]

El interés sobre la adición de Cromo no es nuevo, ya en el año 1980 hubo reportes sobre las mejoras que implica. El Cr es el metal más económico de todos los estabilizadores β por detrás del Fe, su punto de fusión es relativamente bajo en comparación al resto de elementos y su uso mejora aspectos como la dureza. Por estos motivos es de gran interés comprobar su comportamiento frente a oxidación y descubrir su cinética de formación de óxidos en conjunto con el Hierro.

El Aluminio es el elemento alfégeno más importante, y cuando es incorporado al Titanio en pequeñas cantidades la resistencia mecánica de la aleación incrementa drásticamente en comparación con el Ti puro. El ejemplo más importante es el conocido Ti-6Al-4V, pero existen otras composiciones comerciales tales como TIMETAL 62S (Ti-6Al-2Fe-0.1Si), Tikrutan LT35 (Ti-5Al-2.5Fe) y Super-TIX 51AF (Ti-5Al-1Fe).

En la Tabla 6 se encuentran algunas de las propiedades del Aluminio y Cromo; respecto a la formación de intermetálicos se ampliará más en profundidad en el apartado “*Criterios de las composiciones*”.

Tabla 6 Propiedades del Cromo y Aluminio

	Cr	Al
Densidad (g/cm^3)	7.4	2.7
Temperatura de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	2672	2467
Temperatura de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1857	660
Estructura cristalina	BCC	FCC
Precio del metal	Bajo	Medio

2.6. Introducción del Hidruro de Titanio a la composición

El uso del Hidruro de Titanio en técnicas de fabricación P/M está bastante extendido en la actualidad y la utilización de este tipo de partículas para el proceso de sinterización fue reportado por primera vez por Ivasishin en el año 2000 [13]. Este cambio introduce nuevas variables en la tecnología PM tradicional, por ejemplo, la variabilidad dimensional que ocasiona la pérdida de masa producida por el Hidrogeno en la sinterización, sin embargo, los inconvenientes son mínimos en comparación a las mejoras producidas por el TiH_2 .

Entre las ventajas más difundidas en la industria sobre la sustitución del polvo elemental o pre-aleado por el Hidruro de Titanio encontramos que potencialmente puede reducir la cantidad de oxígeno en el producto final, esto ocurre gracias a la liberación de hidrogeno producida durante la sinterización en alto vacío. Un menor porcentaje de oxígeno significa una menor cantidad de impurezas y en consecuencia se puede traducir en una mejor matriz de propiedades mecánicas y físicas del material base sin necesidad de un tratamiento posterior. [14]

Otras de las mejoras atribuidas al TiH_2 son por ejemplo la mejora en homogeneidad y sinterabilidad de las piezas finales consecuencia del proceso de deshidrogenación que ocurre durante la sinterización. El aplastamiento y reorganización de las partículas durante la compactación hace que se logren densidades en verde mayores que las conseguidas con polvos elementales. La combinación de los procesos de deshidrogenación y densificación junto con la alta velocidad en la que ocurren conlleva que la densidad final sea muy alta, y en mayor medida es debido al alto porcentaje de titanio deshidratado libre en la composición. [14] [15]

El mecanismo de deshidrogenación es muy importante para entender el proceso de sinterización, para ello se abordarán aspectos como la pérdida de masa y volumen, la porosidad producto de los procesos químicos y físicos o las fases cristalinas.

En primera instancia se puede señalar que según estudios previos el rango de temperaturas donde ocurre la liberación del Hidrogeno es desde 700 K (427 $^{\circ}\text{C}$) hasta 920 K (647 $^{\circ}\text{C}$). Esta etapa se descompone en diversos subprocesos dependientes tanto del tiempo, de la temperatura y de la posición relativa dentro de la partícula de Hidruro.

La liberación de Hidrogeno se produce de forma heterogénea en la sección transversal de la partícula y este fenómeno es debido a los gradientes de temperatura, de concentración de Hidrogeno y de presión a lo largo del material. En las primeras etapas de la sinterización la deshidrogenación no solo produce una reducción de volumen y de masa, si no que los lugares donde anteriormente residían los átomos de Hidrogeno ahora quedan sin ocupar, lo que conlleva a que el espacio interatómico entre el resto de moléculas crezca, aumentando consigo

la porosidad total de la muestra. Posteriormente esta porosidad desaparecerá en favor de unas densidades relativas altas.

Para comprender lo que ocurre durante el proceso de sinterización de las aleaciones es imprescindible conocer de antemano el proceso de formación de Ti fase Alfa a partir de su forma en Hidruro:

En la Figura 5 se muestra de manera esquemática el modelo reportado por Chen [16], según el cual la secuencia de aparición de fases en el interior del material durante la sinterización es: $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$, sin embargo actualmente hay constancia de más modelos que explican también la ordenación de capas en el interior del material [17]. Como puntualización se debe tener en cuenta de que este estudio fue realizado con muestras producidas en alto vacío; si el proceso de liberación de Hidrogeno no fuese bajo estas mismas condiciones la formación de una capa de óxido superficial interferiría completamente con la difusión del Hidrogeno a través de las capas, debido a que el Hidrogeno tiene un coeficiente de difusión en óxidos de Titanio (TiO_2) de 132 veces menor que en $\beta\text{-Ti(H)}$.

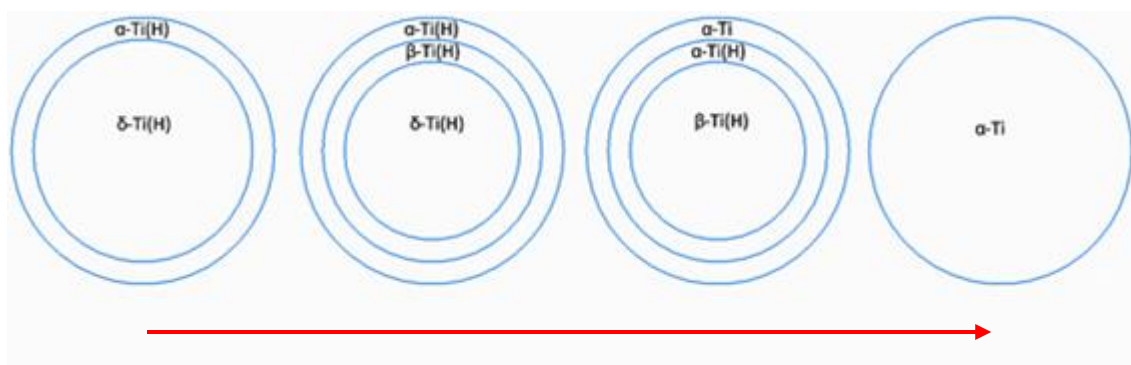


Figura 5 Secuencia de aparición de fases en el Hidruro

Con la aparición de $\alpha\text{-Ti}$ libre en el material los otros elementos de aleación de la composición comienzan a difundir a través de la matriz de Titanio; como se puede ver en el modelo la primera capa donde aparece Ti libre es en la superficie exterior lo que produce un gradiente de reacciones hacia el interior del material. Siempre existe la posibilidad de que átomos de Hidrogeno hayan quedado retenidos en el interior, este fenómeno puede deberse a los cambios en los coeficientes de difusión de las capas más exteriores, impidiendo así el movimiento del Hidrogeno obligándolo a quedar retenido en el interior. En estudios previos se ha comprobado que mantener el material durante 30 minutos a una temperatura de 700 °C elimina aparentemente la presencia de Hidrogeno. [16]

2.7. Aplicaciones

Como resumen de las industrias típicas que comúnmente utilizan aleaciones de Titanio tenemos la Figura 6, más adelante se analizarán individualmente cada una.

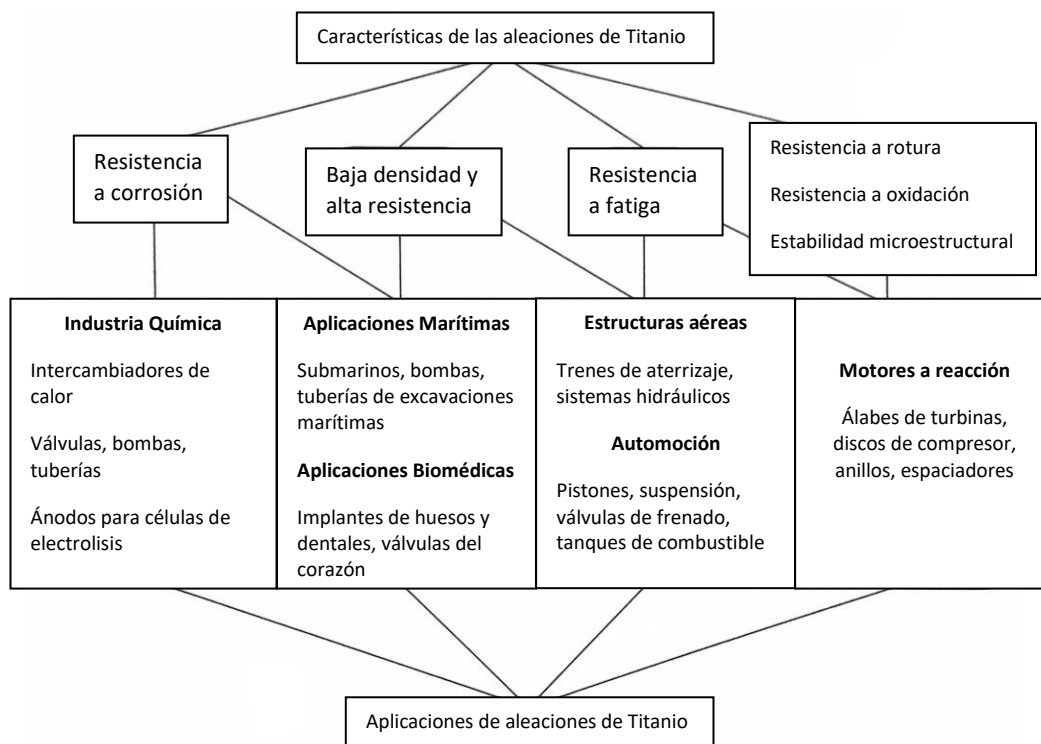


Figura 6 Aplicaciones de las Aleaciones de Titanio

Sectores químicos y de procesos

Una buena resistencia a la corrosión es el primer requisito en cualquier industria química, en nuestro caso el titanio cumple perfectamente ese cometido. El titanio no presenta problemas frente a una amplia variedad de entornos abrasivos, tales como ácidos fórmicos, cítricos, tartáricos, esteáricos o tánicos, aunque las aplicaciones preferidas para su utilización son en las que actúa en presencia de soluciones ácidas salinas que contienen oxidantes. [5]

Ya que el principal requisito es la resistencia a corrosión, las exigencias respecto a las propiedades mecánicas no son muy altas por lo que la opción preferida normalmente es utilizar los distintos grados de titanio, en concreto el grado 7 con el añadido de paladio y el grado 12 (Ti-0.3Mo-0.8Ni)

Sector biomédico

El uso del Titanio en campo biomédico es ampliamente conocido, se ha convertido en el material ideal debido a que cumple las propiedades requeridas mejor que cualquier otro material competidor, entre ellos se encuentran factores como:[6]

- Resistencia a la corrosión.
- Tolerancia de los tejidos orgánicos.
- Adhesión biológica

- Módulo de elasticidad bajo
- Resistencia a fatiga

Históricamente han existido dos problemas en la utilización del titanio, una es la posible toxicidad que pueden producir a largo plazo elementos como el Vanadio, problema que se pudo solventar con la introducción de aleaciones como Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-7Nb muy parecidas en microestructura y propiedades al Ti-6Al-4V. El otro inconveniente es el llamado “stress-shielding”, donde el hueso cercano al implante pierde densidad y capacidad de soportar esfuerzos debido a la diferencia de módulos elásticos entre hueso-prótesis. En este apartado es donde destacan las aleaciones beta (β), con un módulo elástico más bajo y cercano al del hueso y una resistencia a fatiga también mayor. [18]

Entre todas las características antes mencionadas del material, la que ha impulsado principalmente su uso en este campo es la excelente resistencia a la corrosión que presenta bajo entornos fisiológicos y su gran biocompatibilidad. No se esperan grandes cambios a corto-medio plazo sobre el uso del Titanio en el sector biomédico, sin embargo, la ingeniería de tejidos avanza constantemente, prueba probable de que se haya alcanzado el pico de utilización de este material en este sector.[19]

Aeronáutica

El sector aeroespacial es por gran diferencia la industria que más Titanio consume, sus grandes presupuestos pueden permitir el gran costo que conlleva la producción de este material. Históricamente, existen dos aplicaciones que utilizan aleaciones de Titanio; la producción de fuselajes y la de motores de aviación, principalmente motivados por la alta eficiencia estructural que proporciona.

La priorización de las aleaciones de Titanio sobre por ejemplo aleaciones de alta resistencia de acero o aluminio es debido a su alta resistencia a fluencia y fatiga, baja densidad, muy buena resistencia a corrosión, altos módulos elásticos y la capacidad de mantener sus propiedades en altas temperaturas.[6]

La aleación más utilizada es sin duda la Ti-6Al-4V, sin embargo, en aplicaciones de alta temperatura se suelen utilizar otro tipo de aleaciones como Ti-6242 y IMI834. Un ejemplo lo podemos ver en el motor de aviación de la Figura 7, donde en las zonas más cercanas al compresor las temperaturas sobrepasan los 360°C. El titanio también tiene sus limitaciones, y es que en las últimas etapas del motor donde se trabaja con temperaturas superiores a 500-550°C, el uso de super aleaciones de Níquel es indiscutible.[20]

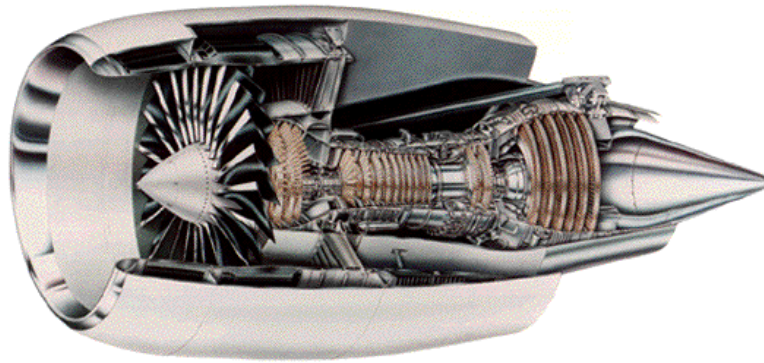


Figura 7 Motor a reacción GE-90 [6]

En la Figura 8 se puede ver la costilla central del estabilizador horizontal de cola del A380. Mientras que las dos alas casi en su totalidad son de materiales compuestos, la zona de unión central donde descansan todas las tensiones y esfuerzos es de Titanio. También en la imagen se ven los bordes de ataque, también producidos por Titanio, en este caso el borde de ataque “*leading Edge*” es la zona que primero entra en contacto con el aire y además de soportar altas temperaturas por el rozamiento también es necesaria la rigidez del titanio. El borde de ataque sufre golpes de todo tipo (animales, polvo, FOD...) y se necesita este material para proteger el tanque de combustible.

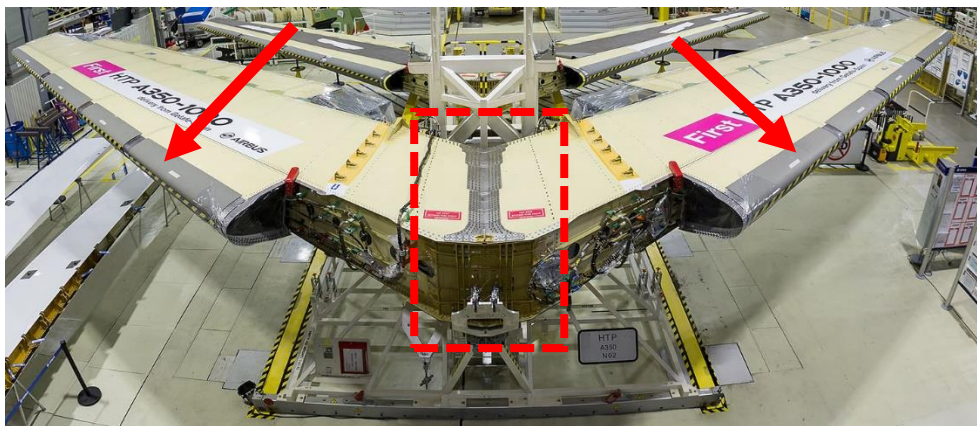


Figura 8 HTP del Airbus A380 [21]

Automoción

El uso de las aleaciones de titanio en la industria del automóvil se debe a las excelentes propiedades del material, tales como la alta resistencia mecánica, el bajo módulo elástico, la baja densidad o su gran resistencia a la corrosión o la oxidación. Por el contrario, la producción se ha limitado principalmente a los vehículos de competición o automóviles de alta gama.

A lo largo de los años han existido muchos intentos de introducir en masa el uso del Titanio en la cadena de la producción de automóviles, pero actualmente parece inviable hasta que se

mejoren aspectos tales como la reducción de costes en las aleaciones, métodos de producción más baratos o mejoras en la resistencia al desgaste.

Ejemplos típicos de componentes fabricados con aleaciones de titanio son las válvulas de los motores, resortes, amortiguadores o piezas pertenecientes a los sistemas de frenado. Estos últimos están en contacto permanente con los líquidos de frenado y la alta resistencia a la corrosión del Titanio lo hace ideal para estos ambientes.

La industria sigue encontrando nuevos usos para el Titanio y un ejemplo claro lo vemos en la Figura 9, el nuevo automóvil eléctrico Tesla Model S tiene equipado en la zona inferior una plancha de titanio que sirve como protector de las baterías contra impactos externos.

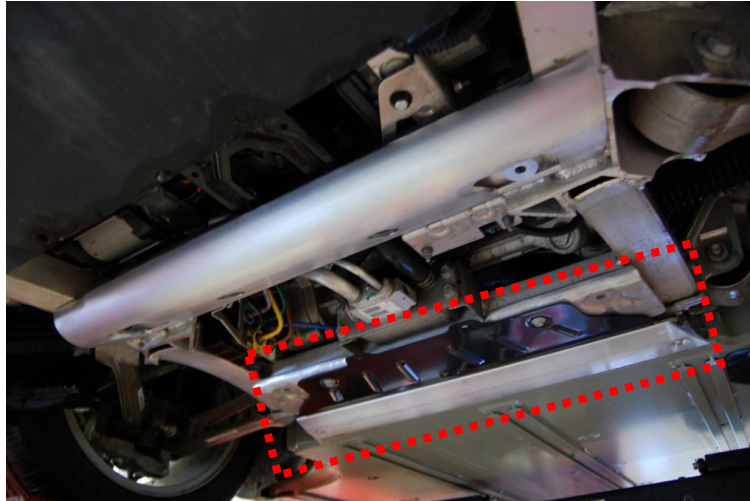


Figura 9 Placa protectora de Titanio [22]

Aplicaciones deportivas

Las aplicaciones más interesantes del Titanio para la industria deportiva es sin duda la relación de alta resistencia respecto a su baja densidad, permite de esta manera utilizar equipo más ligero y efectivo en cualquier deporte. En las carreras automovilísticas se aplican los mismos criterios explicados anteriormente en el sector de la automoción, en estos casos puntuales el uso de este material está justificado a pesar de los elevados costes que pueden ocasionar.

Otras aplicaciones

Otros ejemplos de sectores o aplicaciones que utilizan el Titanio en sus líneas de producción son:

- Joyería y decoración
La alta resistencia frente a oxidación y corrosión junto a que es relativamente fácil cambiar el color superficial del Titanio mediante anodización son los principales motivos para su utilización.
- Sector Militar
La industria militar, en muchos casos relacionada con el sector aeroespacial, trabaja con grandes presupuestos y puede permitirse utilizar y aprovechar las propiedades del Titanio para sus productos
- Sector Energético

La industria energética comparte rasgos también con el sector aeroespacial, un ejemplo son los diseños de turbinas que se pueden extrapolar para el uso civil de obtención de energía.

- Almacenamiento de Hidrogeno

El principal incentivo para su uso en estas aplicaciones es la estabilidad termodinámica y su alta relación resistencia/peso del Titanio

2.8. Tecnología de polvos

Las tecnologías de polvos tienen su origen en Europa a finales del siglo XVIII con la aparición de varios métodos de producción de polvo de Platino. Los procesos de obtención de materiales consisten en partir de un conjunto de polvos metálicos, cerámicos o compuestos, compactarlos por presión y posteriormente aplicar un tratamiento térmico denominado sinterización. [23]

Los ámbitos de utilización más frecuentes son:

- Industrias en las que se consigue reducciones de costes al producir en grandes cantidades.
- Cuando se necesita reproducir piezas complejas.
- Donde proporciona mejores prestaciones que el resto de procesos. Ej. Aceros rápidos.
- Cuando es la única tecnología aplicable. Ej. Carburos cementados.

Existen diferentes métodos de producción a partir de polvos y para poder clasificarlos mejor comúnmente se dividen en dos categorías: la ruta pulvimetalúrgica clásica, que fue la usada en este trabajo, y la metodología dirigida a obtener densidades casi completas a la teorica "Full-Density Processes"

2.8.1. Ruta pulvimetalúrgica convencional.

Producción del polvo

Teóricamente cualquier metal puede ser transformado en polvo, exceptuando el mercurio, y la metodología de producción puede ser tanto mecánica como química. Entre los métodos mecánicos o físicos podemos encontrar la atomización, molienda o aleación mecánica, mientras que con la metodología química tenemos reducción de óxidos, electrolisis y descomposición de carbonilos.

El método de atomización es la principal forma de producción de metales y aleaciones prealeadas debido a su funcionamiento. Consiste en una rápida transformación del material fundido en pequeñas partículas, el causante del rápido enfriamiento es la inyección de gas o agua al líquido.

Debido a que los materiales usados anteriormente en la bibliografía (HDH) y los polvos utilizados en este trabajo (TiH_2) proceden de producciones distintas, conviene explicar ambos métodos para un mejor entendimiento.

a) Polvos HDH (Hydride/Dehydride)

El método sienta sus bases en la interacción natural entre el Titanio y el Hidrogeno. El Titanio posee una gran afinidad con el Hidrogeno y cuando es expuesto a una atmosfera rica en Hidrogeno ambos reaccionan rápidamente. El hidruro de Titanio es muy frágil y se puede

transformar en polvo de una manera sencilla, posteriormente se elimina el hidrogeno en un horno con vacío dinámico. Uno de los inconvenientes que puede aparecer en este método es la pureza, el material inicial de Titanio debe estar limpio de suciedad para evitar así impurezas en el producto final.

b) Polvos de Hidruro de Titanio

La producción del Hidruro sienta las bases en el mismo proceso que los polvos HDH, la diferencia radica en que no se produce la eliminación del Hidrogeno, la compactación se hace sobre el mismo Hidruro y durante el proceso de sinterización será cuando desaparezca el Hidrogeno.

Compactación.

La dinámica clásica de compactación consiste en utilizar de forma vertical prensas uniaxiales tanto de simple efecto como de doble. La utilización de prensas de doble efecto tiene diversas mejoras respecto a la simple, la homogeneidad y la distribución de presiones mejora notablemente con la utilización de una prensa de doble efecto; de la misma forma utilizar polvos con morfología irregular mejora la compresibilidad y densidad final de la muestra, llamada comúnmente densidad en verde. La compactación mecánica sin embargo como se puede deducir tiene sus límites, factores como la capacidad de la prensa o la fricción con las paredes de la matriz deben tenerse en cuenta en estos procesos, por ejemplo, con el uso de lubricantes. [23]

Sinterización.

La sinterización se define como un proceso térmico producido a una temperatura inferior al punto de fusión del principal constituyente, donde aparecen uniones físicas y químicas entre partículas.

Para la formación de las uniones y la consiguiente mejora de propiedades la microestructura debe pasar por las siguientes etapas: (ver Figura 10)

- Fase inicial. Durante esta etapa como consecuencia del reordenamiento que sufren las partículas aparecen una serie de cuellos que provocan que la densidad comience a aumentar, la porosidad disminuye y comienzan los procesos de transporte de masa y difusión.

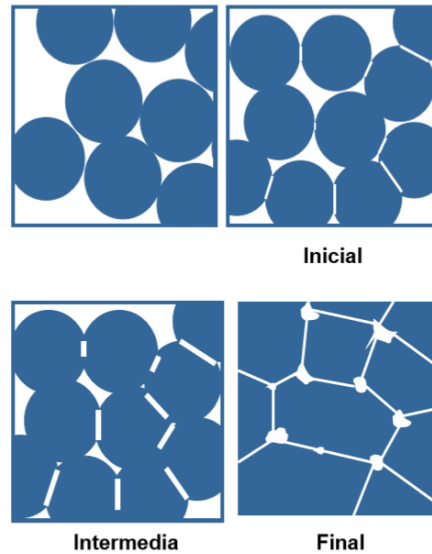


Figura 10 Cambios microestructurales durante la sinterización

- Fase intermedia. Los cuellos crecen durante todo el periodo impulsados por la propagación de átomos en los bordes de grano. (Figura 11)
- Fase final. Gran crecimiento por parte de los granos para formar la microestructura final mientras que la porosidad disminuye ligeramente.

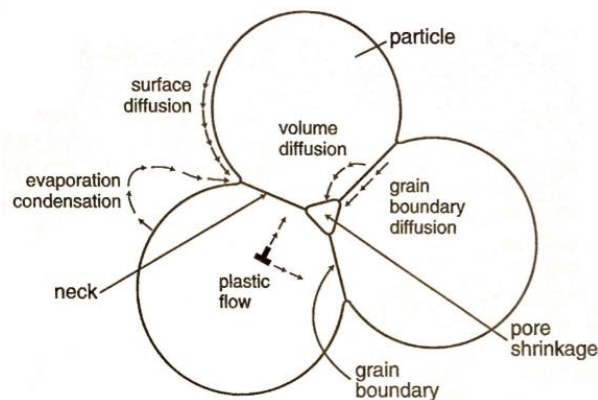


Figura 11 Propagación de los átomos por difusión [24]

2.8.2. Procesos “Full-Density”

A diferencia con el método tradicional el objetivo primario sobre estos procesos es alcanzar densidades lo más cercanas a la total teórica. Entre ellos encontramos el forjado en polvo (P/F), molde por inyección (MIM), prensado isostático en caliente (HIP). [23]

Forja del polvo (P/F)

El material producido por la ruta tradicional es introducido en prensas en caliente donde crean la suficiente deformación para que la porosidad desaparezca por completo. Este proceso tiene unos costes bastante elevados por lo que en la industria ha sido simplemente limitado a empresas que trabajan con grandes cantidades de material como la fabricación de automóviles.

Moldeo por inyección

Las técnicas MIM mezclan la tecnología de fabricación por inyección de polímeros con las propiedades de los metales. Una mezcla de polvos metálicos y aglutinantes es inyectada en un molde y una vez expulsados de la matriz el producto es sinterizado para completar el proceso. Normalmente los polvos utilizados son esféricos y de un menor tamaño que los utilizados en la ruta tradicional, mientras que el aglutinante favorece el proceso de extrusión.

Prensado isostático en caliente

El método HIP de fabricación posee una velocidad de producción muy baja, los requerimientos de utillaje son bastante caros y también es necesario utilizar polvos de alta pureza. Por estos motivos ha sido relevado a la fabricación de materiales caros como superaleaciones o como en nuestro caso, el titanio.

El método consiste en:

- Primero se introducen los polvos en una vasija cerámica, se someten a vibraciones y finalmente se sellan.
- El contenedor cerámico se sitúa en el recipiente HIP que se encarga de ejercer sobre la vasija una temperatura y presión isostática. Estas fuerzas son normalmente ejercidas mediante gas y produce una pieza final consolidada según la forma del contenedor.
- El proceso final sería remover el recipiente cerámico mecanizando el exterior o mediante solución química.

2.9. Oxidación en alta temperatura

La oxidación a alta temperatura, o también llamada corrosión seca, es un proceso de intercambio de iones procedente de la interacción entre un metal y un medio externo que provoca el deterioro de las propiedades del material a lo largo del tiempo. La reacción es espontánea y ocurre cuando el metal en su forma estable se oxida, cediendo electrones y transformándose en su forma iónica.



El fenómeno es inevitable y los ataques sobre los materiales no son únicamente producidos por el Oxígeno, también se ven influenciados por sustancias como el polvo o la ceniza. En general un ambiente agresivo y de altas temperaturas que provoca la oxidación constante del metal.

El mecanismo de acción (ver Figura 12) consiste en el intercambio mutuo de iones entre el oxígeno y el metal, lo que da lugar a la formación de una fina capa intermedia de óxido en la superficie. Esta película de óxido es capaz de generar un efecto protector en todo el material, dificultando el contacto gas-metal y ralentizando los procesos de difusión. Por lo tanto, la cinética general de oxidación puede llegar a ser controlada mediante la selección de determinadas aleaciones capaces de producir capas de óxido protectoras en la superficie.

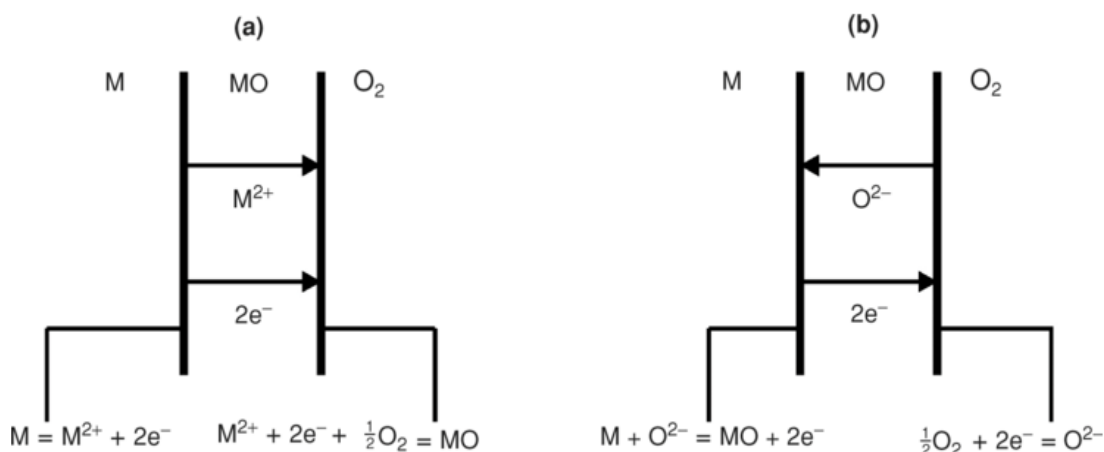


Figura 12 Reacciones entre capas y mecanismos de transporte para oxidación en alta temperatura: (a) movimiento de cationes (b) movimiento de aniones. [25]

Como norma general los materiales de alta temperatura están diseñados para que la capa de óxido formada tenga velocidades muy bajas de transporte de iones y así ralentizar todo lo posible el proceso de oxidación. El problema aparece una vez puesto en práctica, las industrias en favor de unos costes menores utilizan metales en los cuales la velocidad de crecimiento de óxido es lo suficientemente bajo para los requisitos impuestos de funcionamiento, es decir, en favor de unos gastos menores y según las temperaturas de trabajo pueden usarse materiales con menores prestaciones. A continuación, se muestran algunas aleaciones comunes aptas para altas temperaturas: [25]

- Aceros de bajo contenido en carbono, usado en temperaturas alrededor de 500 °C
- Aleaciones de Titanio.
- Aceros inoxidables ferríticos, alrededor de 650 °C
- Aleaciones austeníticas de Fe-Ni-Cr, Ni-Cr, Ni-Cr-Al.

En muchos casos cuando no se puede conseguir un material con la resistencia a la corrosión deseada mediante modificaciones de composición, entonces es necesario la utilización de recubrimientos, pero aun así este proceso causa una gran cantidad de pérdidas globales cada año en la mayoría de industrias.

2.9.1. Mecanismos de oxidación en aleaciones de titanio.

El óxido resultante más común entre la interacción del titanio con la atmosfera de aire es el rutilo (TiO_2), el cual posee una estructura cristalina tetragonal que permite la difusión del oxígeno a través del compuesto. Esta reacción de oxidación ocurre principalmente en la interfase oxido-metal donde además de la aparición del rutilo, también se crea una capa con alta concentración de oxígeno llamada “ α -case”.

Para disminuir la velocidad de difusión del oxígeno y la consiguiente mejora en oxidación es necesario la utilización de otros elementos aleantes. La adición de Al, Si, Cr, Nb, Ta, W o Mo puede mejorar el comportamiento general frente a oxidación mediante la aparición de una de estas dos situaciones:

- El crecimiento de capas intermedias de óxidos protectores (Al, Si, Cr) que interrumpen los procesos de difusión del oxígeno.

- Se produce la reducción de posiciones vacantes en el óxido de titanio, de esta manera los iones Ti^{4+} no reaccionan con el oxígeno y los procesos de difusión disminuyen.

2.9.2. Oxidación de alta temperatura en aleaciones Ti-Fe.

En apartados anteriores ya se comprobó que las aleaciones típicas de alta temperatura son comúnmente tipo alfa o near-alfa. Esto se debe a que la difusión del oxígeno a través de las fases beta es alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que en las fases alfa. Esta importante diferencia de cinéticas entre fases conlleva a que se produzca una oxidación selectiva de los elementos betágenos (Hierro), esta afirmación ya se pudo observar en el trabajo realizado por Montero [1] donde se encontraron óxidos de hierro en ambos ensayos de oxidación.

Sin embargo, con el añadido de elementos alfégenos tales como el aluminio sí se han logrado resultados favorecedores:

- Por un lado, en ensayos de aleaciones TiAl se ha descubierto que la cinética de oxidación de óxidos y su morfología no se ve alterada por el hierro, solo unas pequeñas cantidades de iones fueron encontrados en su superficie. [26]
- De igual manera en varios ensayos de oxidación reportados por Yoon [12] concluyeron que la sustitución de hierro por el costoso vanadio en la composición Ti-6Al-4V no influye notablemente en los resultados de ganancia de masa.

3. Procedimiento Experimental

3.1. Producción y preparación de las muestras

El contenido de este apartado tiene como objetivo explicar el camino seguido para una correcta fabricación de las muestras, en posteriores capítulos se describirá el proceso seguido en cada ensayo experimental, pero para poder llegar hasta ese punto primero se deben hacer los siguientes estudios preliminares:

- Definir las composiciones
- Estudio de compresibilidad
- Estudio de la fase de sinterización

Una vez preparadas las muestras se debe seguir una ruta metalográfica básica para preparar las muestras para los posteriores ensayos.

3.1.1. Materiales de partida

El punto de partida establecido al comienzo del estudio fue la de añadir Aluminio y Cromo como elementos de bajo coste a una composición prefijada ya estudiada en publicaciones anteriores, sin embargo, en lugar de utilizar polvo de Ti HDH (Hydride-Dehydride) se utilizó polvo de Hidruro de Titanio TiH_2 . Con este cambio se introdujeron tanto beneficios como desventajas que se irán abordando a lo largo de los apartados.

A continuación, se muestran las características de los polvos utilizados:

Tabla 7 Materiales de partida

Material	Tamaño de partícula máximo	Fabricante	Densidad Teórica (g/cm^3)
Hidruro de Titanio	< 63 μm	GfE	3.75
Hierro	< 57 μm	Selefer	7.874
Cromo	< 10 μm	Alfa Aesar	7.14
Aluminio	-40+325 Mesh [420 μm , 44 μm]	Alfa Aesar	2.698

El polvo elemental de Cromo y de Aluminio tienen una pureza de 99.2% y 99.8% respectivamente con el fin de reducir el máximo posible la cantidad de impurezas que interfieren en el proceso de compactación y de sinterización. Al utilizar polvos elementales y no prealeados conseguimos una mayor densidad en verde y una mayor libertad a la hora de ajustar las reacciones.

El tamaño de partícula utilizado puede provocar cambios importantes en el proceso de compactación y de sinterización, por este motivo se decidió utilizar polvo fino de tamaño pequeño ya que la energía potencial asociada a su superficie provoca un aumento en la sinterabilidad de la composición.

3.1.2. Criterios para seleccionar las composiciones objeto de estudio

Como punto de partida se decidió mantener la composición de publicaciones anteriores Ti-7Fe wt%, de este modo al repetir las mismas condiciones experimentales los resultados obtenidos serán reflejo de los cambios producidos por el añadido de los dos nuevos elementos. Una vez fijado el porcentaje en Hierro el siguiente paso será el de realizar una búsqueda bibliográfica general sobre aleaciones Ti-7Fe-xAl y Ti-7Fe-xCr para establecer la cantidad de Cromo y de Aluminio a utilizar.

Ti-7Fe-xAl

Actualmente existen composiciones Ti-Fe-Al ($\alpha+\beta$) desarrolladas con el propósito de sustituir a la aleación Ti-6Al-4V, un ejemplo claro son las aleaciones TIMETAL 62S (Ti-6Al-2Fe-0.1Si), Tikutan LT35 (Ti-5Al-2.5Fe) y Super-TiX51AF (Ti-5Al-1Fe). [27] En la mayoría de materiales comerciales el porcentaje de Aluminio no supera el 5%, dato que se tuvo en cuenta a la hora de tomar la decisión final.

La adición de Hierro produce la formación de una microestructura de tipo equiaxial, la cual mejora la resistencia a corrosión del material final.[14,15] Sin embargo, si la suma entre el porcentaje en peso de Hierro y el de Aluminio es mayor que el 15% puede dar lugar a la formación de intermetálicos Ti₃Fe, Ti₃Al y TiAl, los cuales destruyen la capa pasiva protectora de TiO₂. Por esta razón se decidió delimitar la concentración de Fe y Al a ser menor que 15%. [15,16]

Una de las ventajas de añadir átomos de Hierro y Aluminio a la composición es que se tienen referencias de que en la superficie se pueden formar óxidos de hierro y de aluminio que inhiben la disolución de la capa pasiva de óxido. También se tiene constancia que, al utilizar Fe, la fase beta queda estabilizada lo que provoca que el coeficiente de Resistencia/Modulo elástico aumente, proporcionando grandes ventajas por ejemplo en aplicaciones biomédicas. [28]

En la Figura 13 podemos ver el diagrama de fases teórico calculado con el Software ThermoCalc para el material Ti-7Fe-xAl:

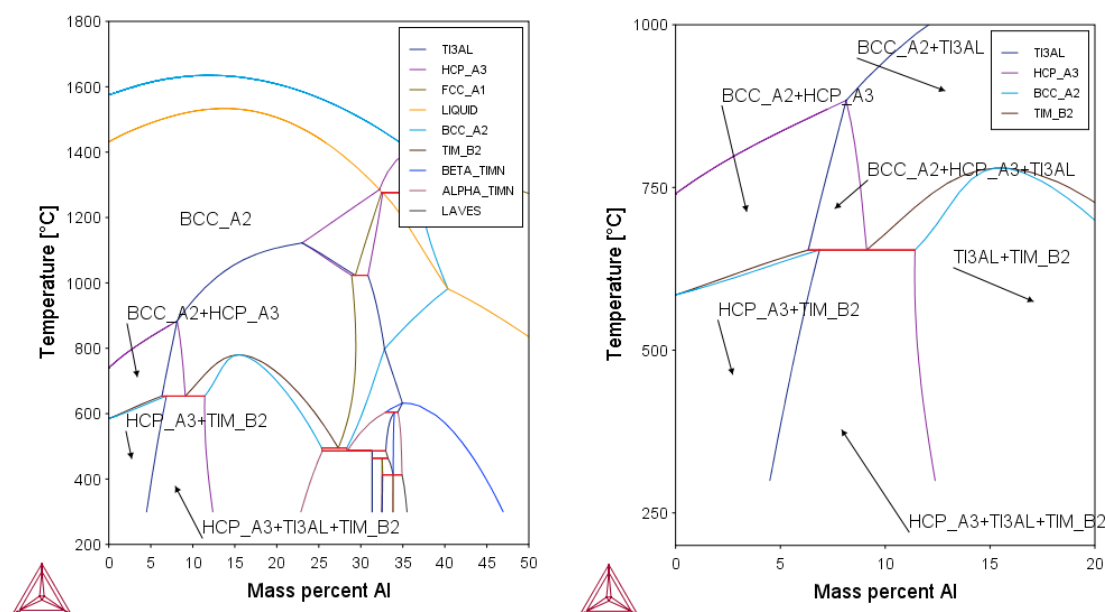


Figura 13 Diagramas de fase del sistema Ti-7Fe-xAl calculados mediante el software ThermoCalc

Por parte de los diagramas podemos obtener una visión general de las fases que aparecerían en función de la temperatura; esta representación es puramente teórica y fundada a partir de una amplia base de datos que cuantifica las distintas fases posibles y si son termodinámicamente estables o no. A partir de un porcentaje en masa del 5% comienzan a aparecer los intermetálicos Ti3Al y TIM_B2 (TiFe), no obstante, se ha comprobado que estos dos intermetálicos en realidad necesitan una alta concentración de Fe y Al y una baja velocidad de enfriamiento para que comiencen a formarse.[3], [31].

La composición final seleccionada fue de Ti-7Fe-3Al, a pesar de que probablemente el material admitiría más concentración de Aluminio se prefirió no arriesgar en exceso, y una composición de 3% es suficiente para poder estudiar las posibles variaciones que introduce el aluminio en la composición.

Ti-7Fe-xCr

En términos de aleaciones comerciales Ti-xFe-xCr, tenemos las composiciones Ti-4.3Fe-7.1Cr y Ti-4.2Fe-6.9Cr, ambas con una estructura final ($\alpha+\beta$). [19,20] La combinación de Cromo junto con Hierro mejora tanto las características frente a corrosión como la resistencia mecánica. [34]

En la Figura 14 quedan representados los diagramas de fase correspondientes al sistema Ti-7Fe-xCr:

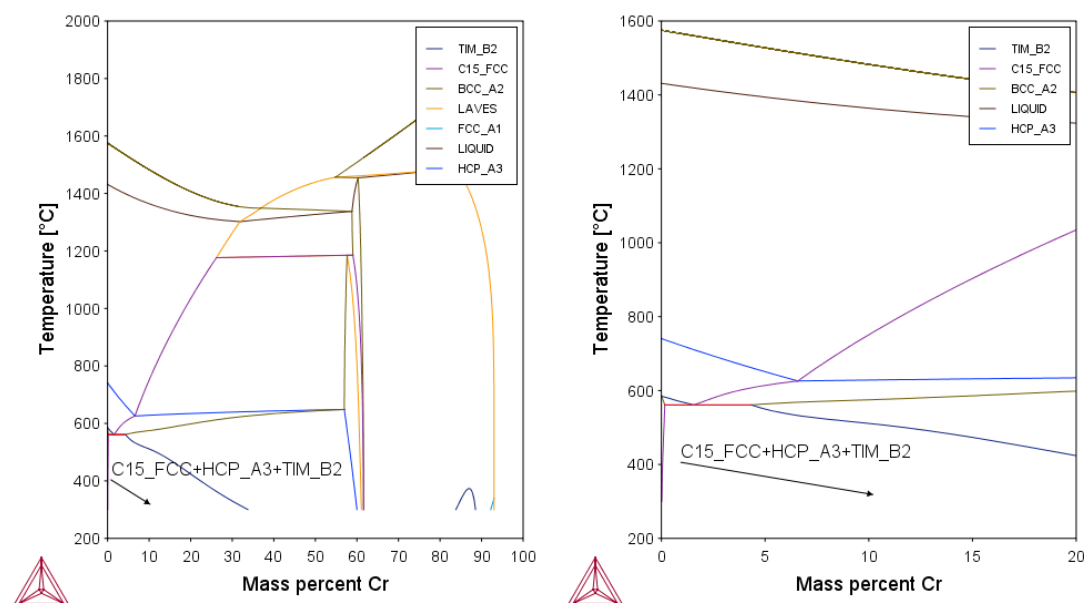


Figura 14 Diagramas de fase del sistema Ti-7Fe-xCr calculados mediante el software ThermoCalc

Si acotamos a los porcentajes 0-10% observamos que aparecen los intermetálicos C15_FCC y TIM_B2 (TiFe). El TiFe ya está comprobado en el estudio de Ti-7Fe-xAl que no llega a formarse, lo que deja la incógnita del C15_FCC. En los diagramas binarios Ti-Cr, Lee [35] pudo identificar este compuesto como fase TiCr_2 , además hay estudios publicados de modelos termodinámicos que tratan sobre los sistemas terciarios Ti-Fe-Cr, en ellos barajan la hipótesis que el Fe puede sustituir al Cr en estas fases. Bajo esta hipótesis es probable que el TiCr_2 se comporte de la misma forma que lo hace el TiFe y no llegue a desarrollarse en el material final.[36]

Se decidió utilizar una aleación final de Ti-7Fe-5Cr como consecuencia de las distintas investigaciones realizadas previamente. [37]–[39]

3.1.2.1. Análisis térmico diferencial (DTA-TG)

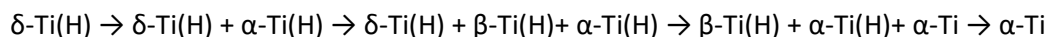
Las técnicas de análisis térmico se basan en medir una determinada propiedad física de un material en función de la temperatura o tiempo mientras es sometido a un ciclo térmico controlado. En concreto el análisis térmico diferencial (DTA “Differential Thermal Analysis”) consiste en detectar las reacciones químicas que liberan o absorben calor según la diferencia de temperatura entre el material ensayado y una muestra de referencia.

Esta técnica suele utilizarse para recopilar múltiples datos sobre una determinada composición, algunos de ellos son:

- Temperatura de fusión
- Cambios de fase
- Cristalización y transición vítrea
- Construcción de diagramas de fase.

En este proyecto se utilizó un equipo Setaram Setsys Evolution con un rango de temperaturas que abarca hasta los 1400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmosfera inerte de Argón.

En el apartado sobre “Introducción del Hidruro de Titanio a la composición” ya fue descrita la secuencia de aparición de fases del Hidruro durante todo el periodo de calentamiento:



A efectos termogravimetricos también hay publicaciones que describen específicamente el proceso de transformación desde la forma en hidruro hasta la forma en fase alfa, que según el modelo propuesto de capas ocurriría primero en las zonas más superficiales de la partícula.

En estos artículos ya publicados aparecen dos reacciones que se ven reflejados en los diagramas DTA por medio de dos picos endotérmicos: [40]

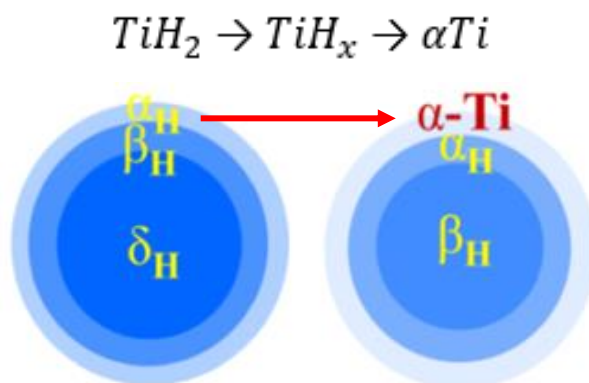
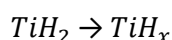


Figura 15 Esquema sobre la doble reacción de descomposición del hidrógeno [16]

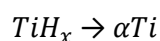
A continuación, se describen los resultados obtenidos en cada composición:

Ti-7Fe-5Cr

- Una primera reacción endotérmica a 475 °C, perteneciente a la primera descomposición del Hidruro, el onset comienza a 466 °C y el offset a 488 °C:



- La segunda reacción de descomposición del hidrogeno comienza a 521 °C y termina a 620 °C, donde su pico máximo se puede encontrar a 573 °C:



- A 772 °C se puede apreciar una ligera reacción endotérmica correspondiente al cambio alotrópico del Hierro, $\alpha\text{Fe} \rightarrow \beta\text{Fe}$. [41]
- Ligera reacción exotérmica en 1110 °C correspondiente a la interacción entre hierro y titanio, Ti-Fe. [3]
- Reacción endotérmica a 1286 °C producida por la aparición de fase líquida.

La transformación de fase alfa-beta no parece apreciarse en las gráficas porque queda enmascarada completamente por la reacción de descomposición del Hidrogeno.

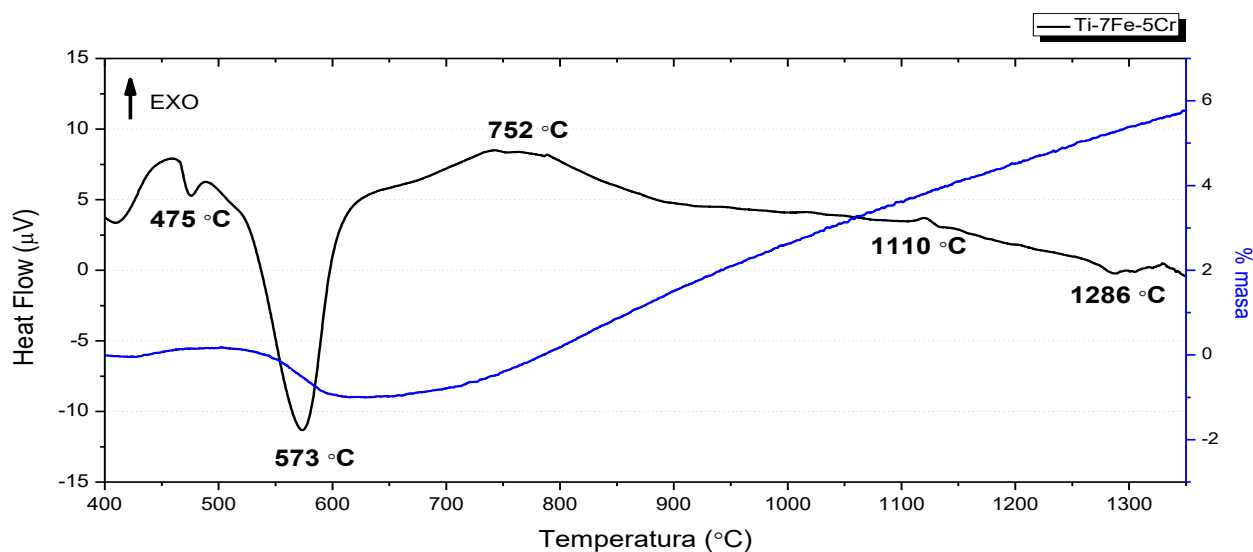


Figura 16 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe-5Cr

Ti-7Fe-3Al

- En la composición Ti-7Fe-3Al la primera reacción que se encuentra es a 475, con un onset y offset de 467 °C y 492 °C respectivamente. De igual manera que el anterior material esta reacción endotérmica corresponde a la primera parte del proceso de deshidrogenización.
- Con un onset de 580 °C y offset de 647 °C la siguiente reacción endotérmica viene producida por la segunda etapa de deshidrogenización.
- A 660 °C la fusión del aluminio produce una ligera reacción endotérmica.
- De igual manera que en la composición anterior a 1113 °C aparece una reacción Ti-Fe.

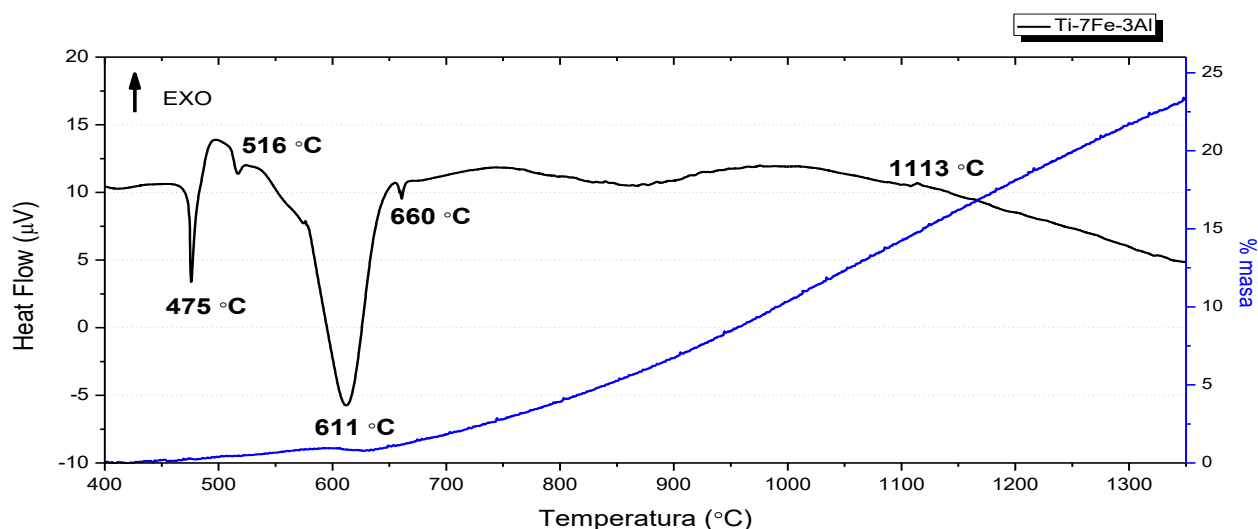


Figura 17 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe-3Al

Ti-7Fe

- A diferencia que en los casos anteriores solo parece observarse una única etapa de descomposición del Hidruro. Con un onset y oofset de 657 °C y 692 °C su pico máximo se encuentra a 670 °C.

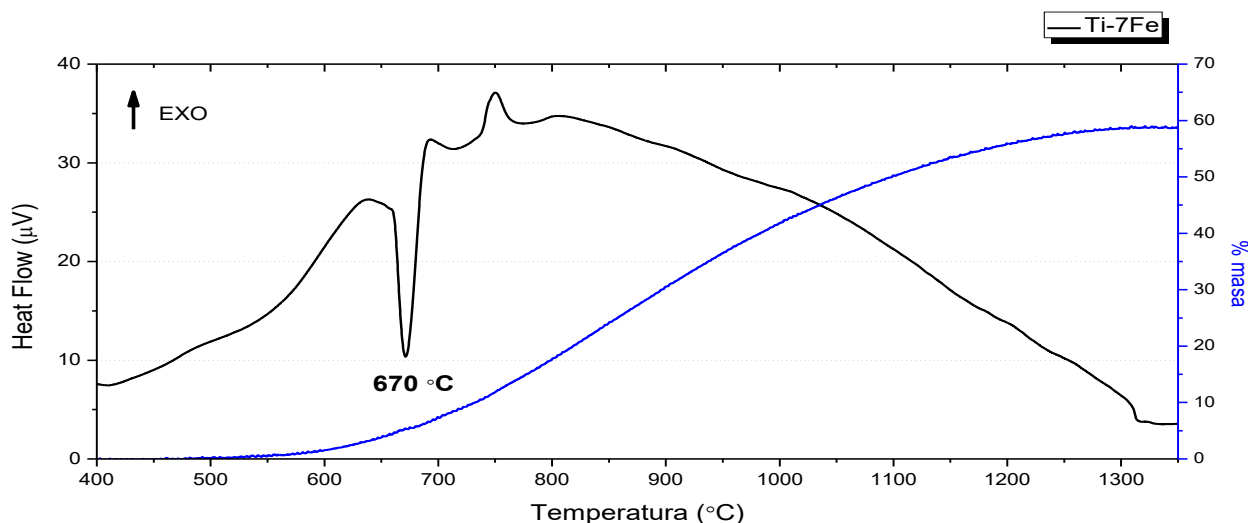


Figura 18 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe

Los datos obtenidos en los diagramas DTA-TG sirven principalmente para localizar el rango de temperaturas en el que se produce el proceso de pérdida del Hidrogeno, de esta forma en la etapa de selección del ciclo térmico de sinterización se asegura que no queda retenido hidrogeno en el interior. La composición que más baja este rango de temperaturas es la Ti-7Fe-5Cr (573 °C), seguida por la Ti-7Fe-3Al (611 °C) y Ti-7Fe (670 °C).

3.1.3. Fabricación de los materiales por PM: Compactación y sinterización

La **mezcla** de los polvos fue realizada en un mezclador tipo Turbula durante 1 hora a temperatura ambiente con el objetivo de obtener una muestra final lo más homogénea posible.

Una vez disponible la mezcla de polvos se realizó un estudio de compactación: se fabricaron 2 probetas en distintas presiones de compactación en una prensa neumática uniaxial Air-EZ™ de ICL Crystal Laboratories. Las presiones de ensayo fueron 400, 500, 600 y 700 MPa respectivamente y para asegurar la fiabilidad y repetibilidad la masa introducida en la matriz fue siempre de 3 ± 0.1 g de polvo.

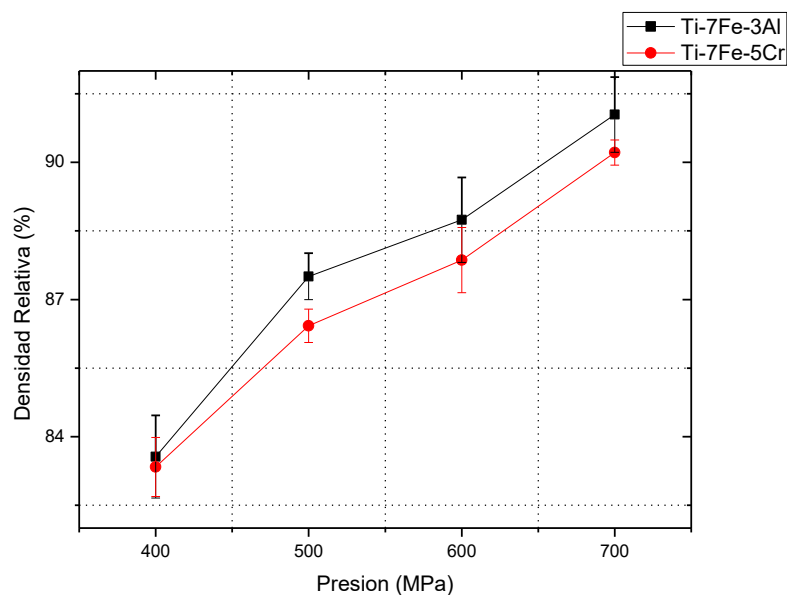


Figura 19 Curva de compresibilidad de las mezclas de polvos preparadas

En la Figura 19 quedan representados los resultados obtenidos de la curva de compresibilidad y ambos materiales obtienen la mayor densidad relativa en 700 MPa, en consecuencia, el resto de probetas utilizadas en el estudio fueron compactadas bajo esa misma presión.

La etapa de sinterización de las piezas en verde fue realizada en un horno de alto vacío que alcanza presiones de hasta 10^{-5} mbar después de una etapa previa de bajo vacío de hasta 10^{-2} mbar. Se estudiaron dos lotes de probetas sinterizadas en ciclos térmicos distintos variando la temperatura y el tiempo de sinterización para comprobar con cuál de ellos se obtenían mayores densidades relativas y mejor eliminación del hidrógeno de partida. Ambos ciclos térmicos están representados en la Figura 20. Como último apunte al proceso de sinterización, todas las muestras fueron calentadas sobre una cama de bolas de alúmina, de este modo las probetas fueron aisladas de la superficie de la barquilla y se impidió que ocurrieran procesos de difusión indeseados.

El ciclo 1 consta de una rampa inicial de calentamiento a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 700°C , posterior meseta isotérmica a 700°C durante 1 hora para completar el proceso de deshidrogenación del Hidruro de Titanio,[16] rampa a igual velocidad hasta 1250°C y posterior meseta isoterma de 2 horas, como última etapa enfriamiento hasta temperatura ambiente a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El ciclo 2 mantendría las mismas condiciones iniciales que el ciclo 1, con la diferencia de que, en lugar de obtener una temperatura máxima de 1250°C , la temperatura final será de 1300°C , seguido de una meseta isoterma de 1 hora y de un descenso hasta temperatura ambiente a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

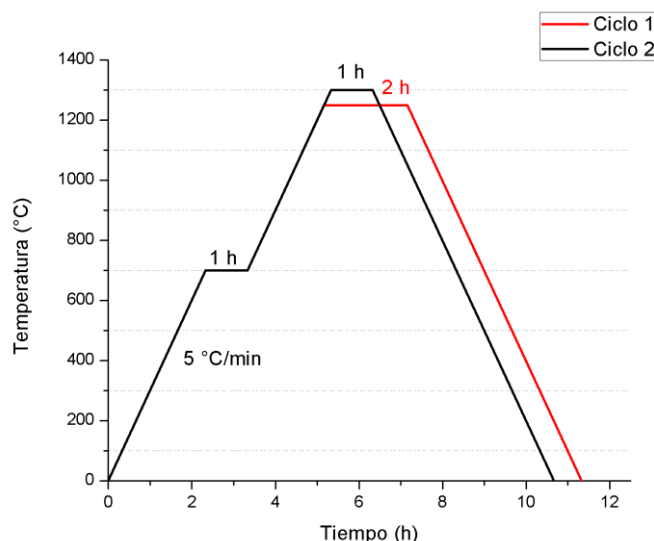


Figura 20 Ciclos térmicos de sinterización

La matriz utilizada durante la compactación tenía unas medidas de 16 mm, debido al “Spring-Back” y a la reducción de volumen por la liberación del Hidrogeno las probetas resultantes tenían unas dimensiones de aproximadamente 14.5 ± 0.5 m.

3.1.4. Preparación metalográfica de las muestras

Un de los principios en la ingeniería de materiales es que las propiedades de un material son directamente dependientes de la microestructura desarrollada, en consecuencia, la correcta preparación de la superficie es de gran importancia. Rastros de suciedad o daños de un inadecuado tratamiento pueden ocasionar resultados erróneos e incluso influir en el fallo del componente. [42]

La ruta tradicional seguida para la preparación de las muestras ya sinterizadas fue:

- Segmentación de las probetas.

La zona elegida como objetivo para observar la microestructura fue la sección transversal del material. Para realizar este proceso primero la probeta tuvo que ser cortada en una microcortadora de precisión con un disco de diamante; diseñado para cortes de metales con gran dureza. En la Figura 21 se muestra de forma esquemática el corte realizado.

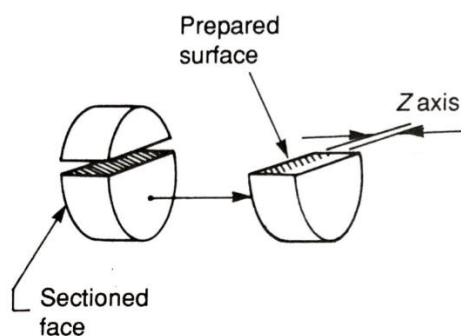


Figura 21 Corte transversal [42]

- Montaje con resina de la muestra.
Las piezas utilizadas tenían unas medidas alrededor de 16 mm, medidas demasiado pequeñas como para manejarlas manualmente, por lo que se decidió embutirlas bajo resina conductora.
- Desbaste con lijas de Carburo de Silicio.
Las muestras son pulidas a través de una serie de lijas progresivas que van cambiando su granulometría. Los números de grano utilizados varían desde P120 hasta P1000 con el objetivo de reducir las imperfecciones y profundidad de las micro-deformaciones.
- Pulido con partículas de Alúmina.
El objetivo de la fase de pulido es conseguir una superficie limpia y lo más cercana al efecto espejo, esto último no es posible ya que la existencia de poros distorsiona la imagen. Las partículas utilizadas fueron de un tamaño de $1\mu\text{m}$ y $0.3\mu\text{m}$ diluidas constantemente con agua.

Los pasos mencionados anteriormente fueron realizados previo a todo ensayo, sin embargo, para el estudio superficial de las capas de óxido se realizó otro tratamiento adicional:

- Para evitar un posible desprendimiento de la capa de óxido de las probetas, las probetas previas al corte transversal fueron sometidas a un proceso de electro-deposición en circuito cerrado; con este mecanismo se logró depositar una capa protectora de cobre por encima de las capas superficiales de óxido. En la Figura 22 se puede ver una imagen del proceso.

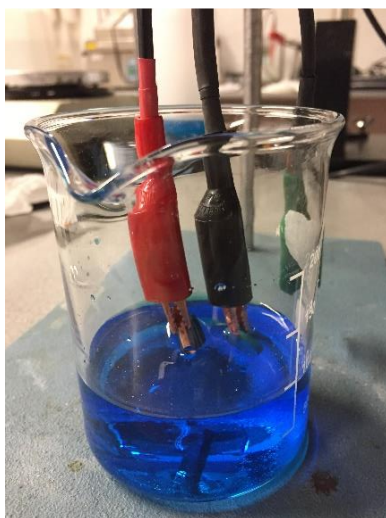


Figura 22 Proceso de adhesión de la capa de cobre

3.2. Caracterización de muestras

3.2.1. Estudio propiedades físicas: Densidad y reducción de masa/volumen

Densidad

Para realizar el estudio sobre la densidad de los materiales se realizaron mediciones de distintos tipos de densidades, los cuales son: densidad teórica, densidad geométrica, densidad provista por el Picnómetro de Helio y densidad relativa.

La densidad teórica es la obtenida a mediante la ecuación de la regla de las mezclas (1) y se tendrá en consideración como la máxima densidad obtenible teóricamente.

$$\rho_{teo} = \rho_{f1} \cdot V_{f1} + \rho_{f2} \cdot V_{f2} + \rho_{f3} \cdot V_{f3} \quad (\text{Ecuación 1})$$

La densidad geométrica es la calculada a partir de las mediciones de masa y volumen de las probetas (tanto en verde como sinterizadas), en este caso se realizó con un pie de rey y una báscula de precisión 0.0001.

$$\rho_{geo} = \frac{M}{V} = \frac{M}{\pi R^2 e} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Siendo M la masa, V el volumen, R el radio y e el espesor

La picnometría de Helio consiste en realizar mediciones de volumen muy precisas basadas en el principio de Arquímedes. Una cámara de volumen controlado se llena de Helio, y esto actúa como referencia para cálculos posteriores, la muestra introducida desplaza una cantidad de fluido independientemente de la morfología de la muestra, lo que se traduce en una diferencia de volumen con lo que finalmente se puede obtener la densidad del material.

La densidad relativa es una medida que relaciona la densidad experimental con la densidad teórica en tanto por ciento.

$$\rho_r = \frac{\rho_{geo} \cdot 100}{\rho_{teo}} = \frac{\rho_{helio} \cdot 100}{\rho_{teo}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

En tecnología de polvos es común indicar los conceptos de porosidad total, abierta y cerrada a partir de las densidades. La porosidad total incluye tanto poros interiores como exteriores y su formulación es:

$$Porosidad_{Total} = 100 - \frac{\rho_{geo}}{\rho_{teo}} \cdot 100 = 100(1 - \rho_r) \quad (\text{Ecuación 4})$$

La porosidad cerrada corresponde con la ecuación 5:

$$Porosidad_{Cerrada} = 100 - \frac{\rho_{Helio}}{\rho_{teo}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Por último, la porosidad abierta será la diferencia entre la porosidad total y cerrada:

$$Porosidad_{Cerrada} = Porosidad_{Total} - Porosidad_{Cerrada} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Reducción de masa

El estudio sobre la reducción de masa se hará con el objetivo de comprobar las cantidades de Hidrogeno retenidas en las muestras después de la sinterización o por el contrario todo el Hidrogeno ha sido liberado.

Las cantidades estequiométricas del Hidruro de Titanio, y a su vez del Titanio e Hidrogeno son:

$$\text{Ti-7Fe: } X_{TiH_2} = 0.9326$$

$$\text{Ti-7Fe-3Al: } X_{TiH_2} = 0.9036$$

$$\text{Ti-7Fe-5Cr: } X_{TiH_2} = 0.8842$$

$$X_{Ti} = 0.9599 \quad X_{TiH_2} = 0.04041$$

Con las constantes descritas obtenemos que la pérdida de masa es:

$$Perdida = \frac{m_i - m_f}{m_i \cdot X_{TiH_2} \cdot X_{H_2}}$$

3.2.2. Estudio propiedades mecánicas: Macro dureza

En el estudio de macro dureza se utilizó un durómetro Wilson Wolpert 930N en combinación con un indentador Vickers. Este tipo de ensayo mide la resistencia a la deformación localizada a través de una indentación perpendicular a la superficie realizada a una carga determinada, en nuestro caso el indentador tipo Vickers tiene forma piramidal de base cuadrada y puede realizarse en casi cualquier material.

La fuerza se aplica durante 10-15 segundos y la huella casi cuadrada impresa en la superficie del material nos permitirá tomar la medición de dureza. El valor de la dureza (HV) es función de las diagonales de la huella y se obtiene mediante la fórmula:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \left(\frac{kg}{mm^2} \right)$$

“P” describe la carga aplicada en Kg y “d” es la media entre las dos diagonales

En este estudio en concreto fueron tomadas hasta 5 mediciones por probeta en cada una de las distintas composiciones.

3.2.3. Estudio de la Microestructura

El estudio microestructural de las probetas fue realizado principalmente por microscopía electrónica de barrido, también llamado “*scanning electron microscope*” o directamente “*SEM*” por sus siglas. En concreto se utilizó un equipo Philips XL-30 equipado con un analizador químico EDX con un voltaje aplicado de 15Kv.

El funcionamiento del SEM se basa en someter a una muestra a un haz de electrones y mediante un detector captar las señales producidas en la interacción de los dos elementos. Las dos señales más utilizadas en los laboratorios y las que permiten observar la superficie de las muestras son las producidas por electrones secundarios y por electrones retrodispersados.

El modo de funcionamiento de cada haz de electrones es distinto; por un lado, los electrones secundarios tienen baja energía, son fácilmente desviados por las capas superficiales y producen una imagen topográfica de la muestra. En cambio, los electrones retrodispersados al tener mayor energía son capaces de diferenciar zonas de distinta composición, esto se debe a que la intensidad de la señal reflejada varía según el número atómico, mostrando zonas más oscuras y más brillantes según el contenido de la muestra. [43]

El análisis químico de EDX se basa en que un átomo ionizado sufre una pérdida de electrones internos, estas vacantes son suplidas por otros electrones más externos que producen rápidamente una radiación de rayos X. Si identificamos las líneas características de la señal recibida, entonces podemos identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

3.3. Estudio de oxidación a alta temperatura en horno de mufla

Las condiciones del ensayo fueron recreadas a partir de publicaciones previas sobre aleaciones Ti-7Fe y Ti6Al4V, estos datos servirán como referencia en el momento de analizar los resultados obtenidos.[1], [44]

Se realizaron dos ensayos de 300h en un horno de mufla CWF 1100 de Carbolite, uno hasta una temperatura final de 600° y otro hasta 500°. Los ensayos fueron interrumpidos tras 5, 12, 24, 48, 148 y 300h, posteriormente las muestras fueron pesadas en una balanza METTLER TOLEDO de precisión 0.00001 g y devueltas al horno para continuar el ciclo.

Durante las interrupciones de 48 y 148h se decidió guardar una probeta de cada composición (exceptuando la de Ti puro) para hacer caracterización según DRX.

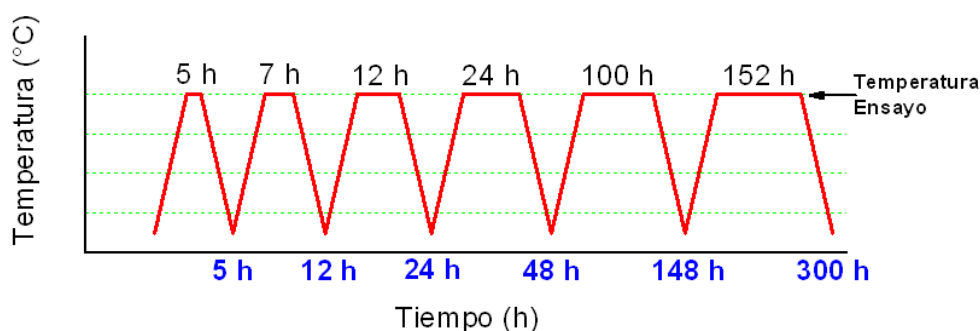


Figura 23 Representación esquemática de las etapas del ensayo

Para asegurar unas correctas condiciones del ensayo se utilizó una barquilla con hilos de superaleación INCONEL, de este modo el máximo posible de superficie estaría en contacto con la atmósfera y conseguiríamos una oxidación homogénea en todo el material. (Figura 24)



Figura 24 Montaje de las probetas en la barquilla

Se ensayaron cuatro probetas de cada composición Ti-7Fe-3Al, Ti-7Fe-5Cr y Ti-7Fe más dos probetas de Ti sin alea con la distribución mostrada en la Figura 25. Las muestras de Ti y Ti-7Fe adicionales se introdujeron también en el horno para comprobar si la utilización del Hidruro de Titanio puede influir en el proceso de oxidación, ya que los datos de los artículos previos proceden de polvos de Titanio HDH.

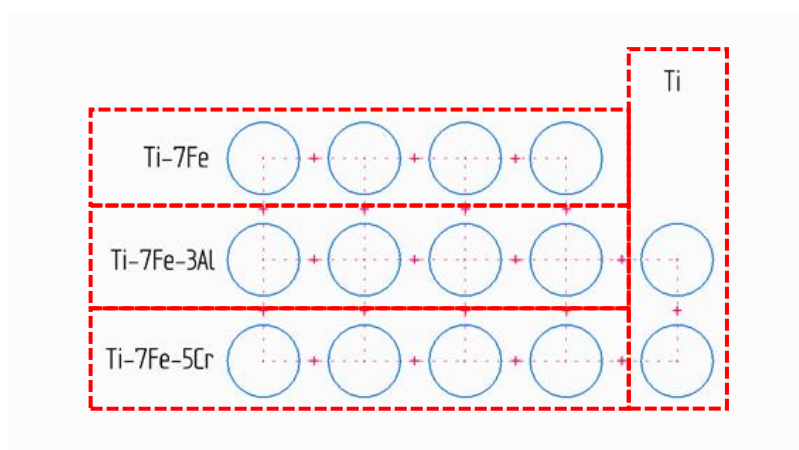


Figura 25 Distribucion de las muestras en la barquilla

Para fijar la temperatura objetivo en el interior del horno se utilizó la siguiente ecuación lineal que tiene en cuenta las posibles pérdidas térmicas y asegura que la temperatura del ensayo es la deseada:

$$T_{Horno} = 1.14843 \cdot T_{Ensayo} - 1064504$$

Donde T_{Horno} es la temperatura programada en el horno y T_{Ensayo} la temperatura deseada del ensayo.

3.3.1. Difracción de Rayos X

Tanto las muestras sinterizadas como las oxidadas tras los ensayos de 500° y 600° fueron enviadas al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) para la caracterización mediante difracción de rayos X. La cristalografía de rayos X es una técnica que permite no solo la identificación de las estructuras cristalinas de la materia, también se pueden obtener análisis químicos y estudios de fases o de tamaño de grano.

Los rayos X incidentes en la superficie son difractados según el ángulo de incidencia, también conocido como el ángulo de Bragg, y dan lugar a un patrón que identifica los planos cristalográficos de cada compuesto. Cuando se compara de forma estadística los datos obtenidos en el difractograma con los registros en la base de datos podemos determinar y cuantificar la estructura de nuestro material.[45] [46]

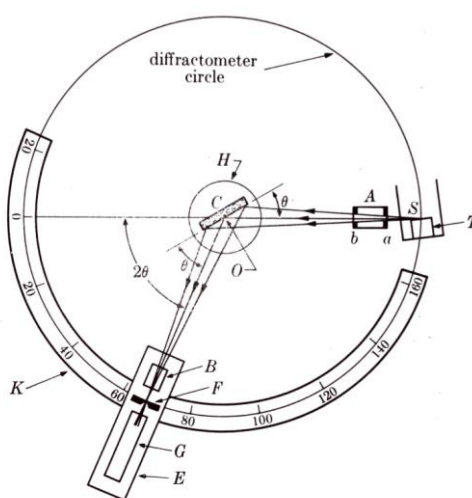


Figura 26 Difractómetro de Rayos X (Esquema) [45]

Todos los ensayos fueron realizados en un tubo de Cobalto con radiación monocromática, una tensión de 40 KV, una intensidad de 30 mA y una longitud de onda de 1.78897 Å. El rango de barrido 2θ fue desde 25° hasta 130° con un paso de goniómetro de 0.01489°.

La zona de incidencia variaba según la procedencia de las muestras; mientras que en las probetas sinterizadas se observó la sección transversal, en los materiales oxidados el interés se centraba en la superficie longitudinal.

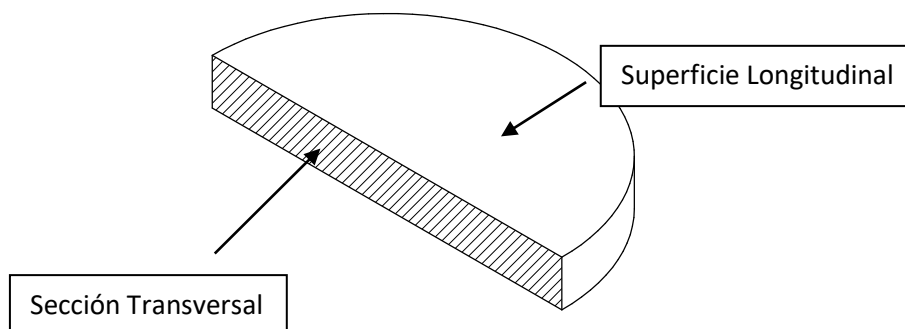


Figura 27 Sección de incidencia de los rayos X

4. Resultados

4.1. Propiedades Físicas: Densidad

Para seleccionar el ciclo térmico de sinterización definitivo, se compararon las densidades relativas obtenidas por cada uno de los ciclos ensayados (Tabla 8). Como recordatorio la diferencia entre los dos ciclos es la temperatura máxima de sinterización alcanzada, 1250°C en el caso del Ciclo 1 y 1300°C en el ciclo 2.

Tabla 8 Densidades relativas de los materiales sinterizados según el ciclo térmico

	Ciclo 1 1250 °C, 2 h	Ciclo 2 1300 °C, 1 h	
	Densidad Relativa Geométrica (%)	Densidad Relativa Geométrica (%)	Densidad Teórica (g/cm ³)
Ti-7Fe	96,88	96,01	4,646
Ti-7Fe-3Al	93,52	93,57	4,551
Ti-7Fe-5Cr	97,19	97,46	4,736

Existe muy poca variación entre las densidades de ambas pruebas, la aleación Ti-7Fe disminuye ligeramente en el ciclo 1 pero por el contrario en las otras dos aleaciones, Ti-7Fe-3Al y Ti-7Fe-5Cr, aumenta. Al no ser muy amplia la diferencia entre los dos ciclos y junto con que las dos aleaciones nuevas de Al y Cr aumentan ligeramente en densidad, el ciclo 2 fue elegido como método de fabricación para el ensayo definitivo de oxidación. Los resultados coinciden con la bibliografía donde el aumento de la temperatura máxima de sinterización produce mejores resultados que aumentando el tiempo isotérmico a una temperatura máxima inferior. [3]

En la Tabla 9 se recogen los valores de densidad de los materiales sinterizados según el ciclo 2, calculados a partir de 10 mediciones por aleación. Para una mejor comparación también se incluyen los resultados obtenidos en publicaciones anteriores sobre aleaciones fabricadas con polvos de Ti HDH.[1]

Tabla 9 Valores de densidad de los materiales sinterizados

		Densidad Geométrica (g/cm^3)	Densidad Relativa Geométrica (%)	Densidad de Picnómetro (g/cm^3)	Densidad Relativa de Picnómetro (%)	Densidad Teórica (g/cm^3)
HDH	Ti-7Fe (PM)	4.4 ± 0.06	94.7	$4,52 \pm 0.02$	97.3	4.646
	Ti-7Fe (Extrusión)	4.65 ± 0.05	100.1	$4,66 \pm 0.02$	100.4	4.646
TiH_2	Ti-7Fe (PM)	4.46 ± 0.03	96.01	4,5745	98.459572	4,646
	Ti-7Fe-3Al (PM)	4.25 ± 0.02	93.57	4,3873	96.38842712	4,551
	Ti-7Fe-5Cr (PM)	4.61 ± 0.03	97.46	4,68	98.81569591	4,736

Los datos muestran muy buenos resultados, tanto la aleación Ti-7Fe y Ti-7Fe-5Cr tienen densidades relativas en torno al 97%, muy cercanas a la teórica. En cambio, la aleación Ti-7Fe-3Al revela unas densidades menores, esto concuerda con las conclusiones obtenidas en la bibliografía donde adiciones mayores del 2% de Al empeora la sinterabilidad de los materiales.

La aleación Ti-7Fe (TiH_2) muestra una mejora notable de casi un 2% respecto a su opuesta fabricada por polvos HDH, esta mejora de sinterabilidad procede de la utilización del Hidruro de Titanio. En cambio, si lo comparamos con la metodología de extrusión (compactación + extrusión) las densidades siguen siendo menores aun con la mejora inducida por el Hidruro.

Los valores de porosidad obtenidos a partir de los datos de densidades vienen representados en la Tabla 10 y Figura 28. De la tabla se obtiene que el material menos poroso es la aleación Ti-7Fe-5Cr, seguida por la aleación base Ti-7Fe y por último la Ti-7Fe-3Al.

Tabla 10 Valores de porosidad de las aleaciones sinterizadas

		Porosidad (%)		
		Abierta	Cerrada	Total
HDH	Ti-7Fe PM	2,61	2,66	5,27
TiH_2	Ti-7Fe	1,95	1,64	3,59
	Ti-7Fe-3Al	3,85	3,61	7,46
	Ti-7Fe-5Cr	0,75	1,01	1,85

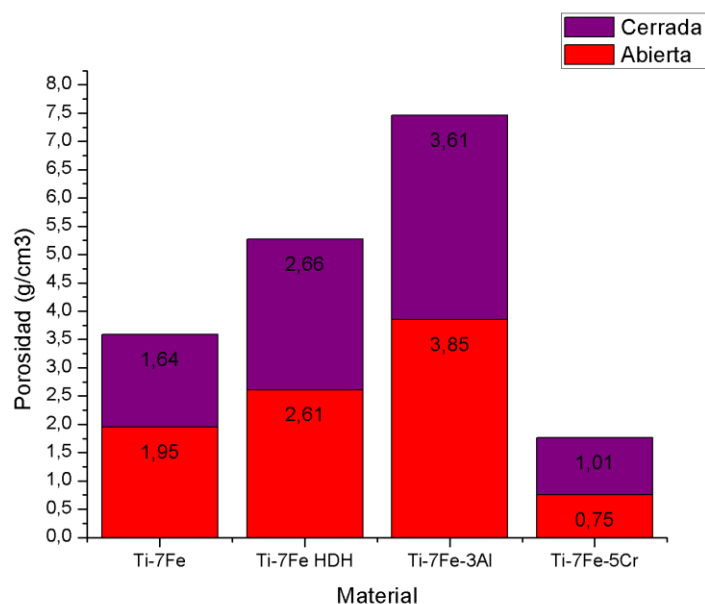


Figura 28 Representación de porosidades

Estos resultados fueron confirmados posteriormente por microscopia óptica, pudiendo observar en la aleación Ti-7Fe-5Cr una cantidad relativamente baja de porosidad mientras que en la composición Ti-7Fe se apareció una mayor cantidad de poros, pero de un tamaño pequeño. La última aleación observada fue la Ti-7Fe-3Al, en ella se encontraron una gran cantidad de poros muy pequeños y dispersos.

4.2. Propiedades Físicas: Reducción de masa y volumen

Los valores respectivos a las pérdidas de Hidrogeno durante la sinterización vienen reflejados en la Tabla 11.

Tabla 11 Pérdidas de masa y volumen de los materiales sinterizados según el ciclo 2

	Pérdida de Masa (%)	Pérdida de Volumen (%)
Ti-7Fe	0,96 ± 0.01	23,68 ± 0.76
Ti-7Fe-3Al	0,99 ± 0.01	21,09 ± 0.72
Ti-7Fe-5Cr	1,03 ± 0.05	25,27 ± 0.48

A partir de los resultados se puede obtener que prácticamente todo el Hidrogeno ha sido eliminado y las probetas han sufrido aproximadamente una reducción de un cuarto de su tamaño original en verde.

Se debe tener en cuenta también cualquier rastro de suciedad o lubricante eliminado durante el proceso de sinterización, alterando de esta forma los resultados finales.

4.3. Propiedades Mecánicas: Macro dureza

Los valores Vickers HV30 recopilados a partir de la bibliografía quedan reflejados en la Tabla 12, también como referencia se expresan las máximas densidades relativas obtenidas en cada material.[3], [4]

Tabla 12 Valores de dureza Vickers HV30 para distintas aleaciones según datos recogidos en la bibliografía

Metodología	Material	Dureza HV30	Densidad Relativa	Temperatura de Sinterización
PM	Ti-6Al-4V	314 ± 12	-	-
PM	Ti-7Fe (Carbonillo)	302 ± 5	92.6	1300
PM	Ti-7Fe (ASC)	268 ± 15	87.2	1300
PM	Ti-7Fe (Fe-25Ti)	276 ± 4	89.1	1100
PM	Ti-7Fe (HDH)	308 ± 12	94.7	1300
Extrusión	Ti-7Fe (HDH)	325 ± 12	100.1	1300

Los resultados obtenidos en este trabajo se calcularon a partir de 5 mediciones por muestra en cada una de las aleaciones. En la Figura 29 se pueden ver los resultados de los materiales sinterizados:

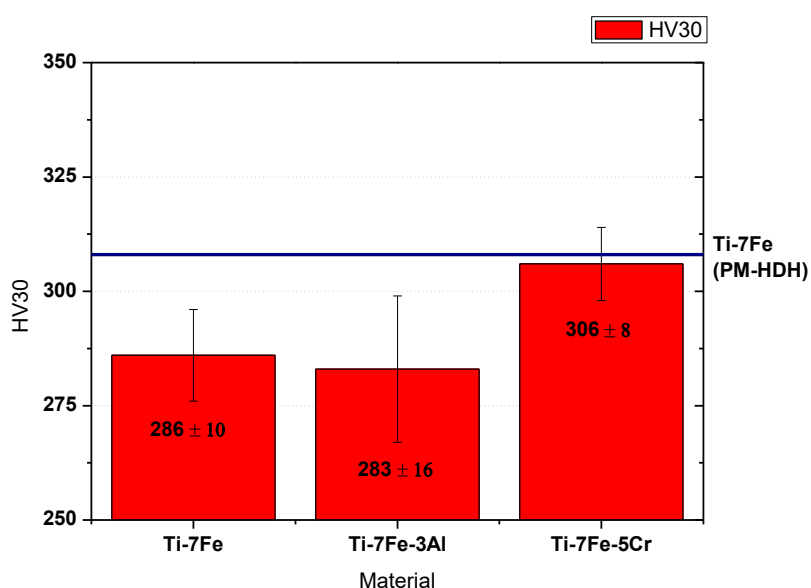


Figura 29 Dureza HV30 de los materiales sinterizados estudiados

El primer método de comparación será respecto a los distintos tipos de aleaciones Ti-7Fe: En los datos de la bibliografía tenemos diversos datos con relación a la composición 7Fe, la dureza obtenida es ligeramente menor que el material 7Fe Carbonillo, pero superior a sus contrapuestas ASC y Fe-25Ti. En comparación a la aleación fabricada con polvos HDH también se obtiene una disminución de la dureza.

La aleación Ti-7Fe-3Al presenta gran similitud con la composición básica Ti-7Fe, su dureza es ligeramente menor y probablemente sea debido a la menor densidad relativa obtenida. El estudio de densidades mostró que el material Ti-7Fe-3Al es el más poroso y el que menores densidades alcanza, seguido por la aleación Ti-7Fe y por la Ti-7Fe-5Cr (ver Figura 30). Los datos obtenidos sobre la dureza siguen el mismo patrón de densidades, sin embargo, no solo la porosidad parece ser la única variable entre las tres aleaciones. La diferencia de dureza entre Ti-7Fe-5Cr y el resto de materiales es lo suficientemente grande como para no atribuir una única dependencia en favor de la porosidad, el añadido de Cr parece aportar también un aumento de dureza independiente a la porosidad.

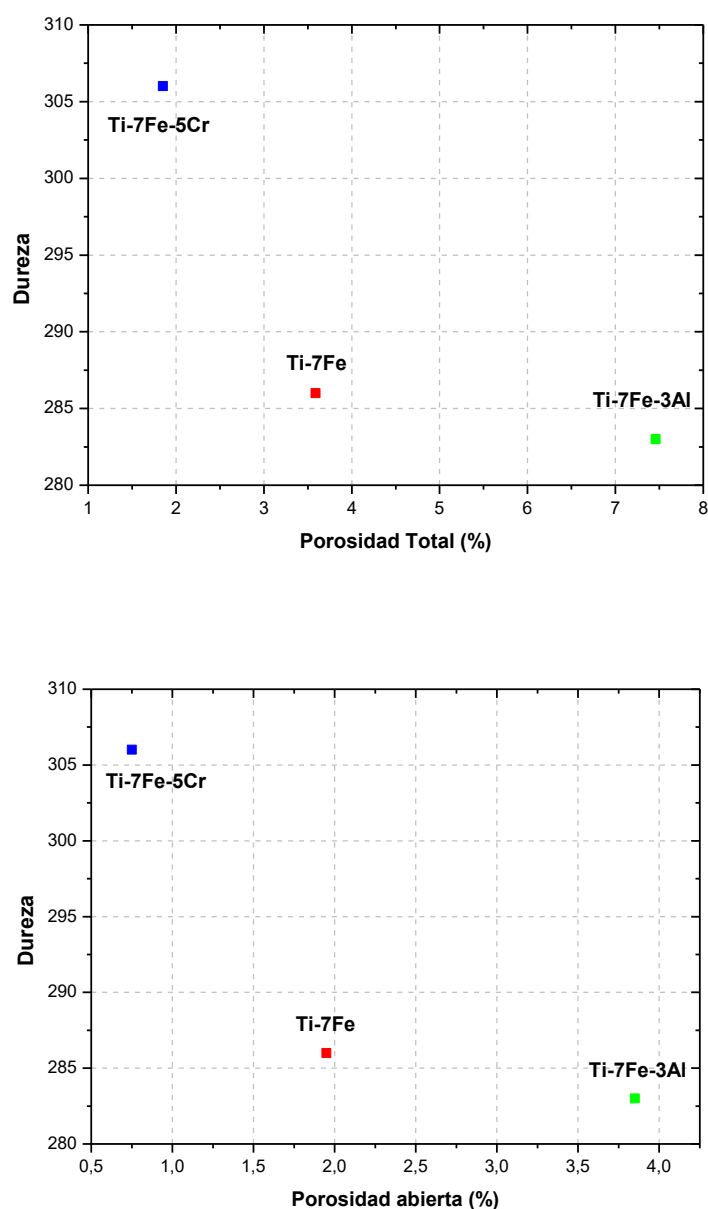


Figura 30 Comparación de la porosidad frente a los valores de dureza

La composición Ti-7Fe-5Cr muestra un comportamiento parecido tanto a la aleación Ti-7Fe (HDH) como a la clásica Ti-6Al-4V producida por métodos pulvimetalúrgicos; por estos motivos la composición 5Cr obtiene unos resultados muy favorables. La utilización de Ti-6Al-4V es

ampliamente conocida, por lo que la posible utilización de la aleación Ti-7Fe-5Cr en su lugar abriría el mercado a nuevas industrias con presupuestos más limitados.

Un factor importante que influye en gran medida en la dureza de los materiales es la cantidad de oxígeno presente en la composición. Por este motivo es de gran importancia realizar un ensayo de cuantificación de oxígeno y así completar en más profundidad las características mecánicas de los materiales sinterizados. Queda pendiente como líneas futuras la realización de dicho ensayo.

4.4. Microestructura

4.4.1. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de microscopia electrónica de barrido fue realizado con el modo de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE). El modo secundario facilita una imagen superficial de las muestras al reflejar electrones de muy baja energía, en cambio la metodología retrospectiva muestra un mapa de información más profundo sobre la composición y fases presentes de la muestra, los elementos pesados despiden más cantidad de electrones y generan zonas más brillantes en las imágenes. En nuestro caso particular, las zonas brillantes reflejaran la fase β y las oscuras la α .

La tipología microestructural del Titanio y sus aleaciones es muy dependiente de los tratamientos térmicos que ha sufrido. Propiedades como la tenacidad, propiedades elásticas o resistencia a fatiga varían constantemente según las microestructuras formadas, de forma simplificada existen tres tipos de microestructura que son equiaxial, laminar y bimodal.[3]

La estructura equiaxial es una dispersión equilibrada de granos equiaxiales con tamaños similares. La forma laminar procede de los granos β , donde durante el proceso de enfriamiento la fase α ha conseguido desarrollarse tanto en el borde como el interior del grano en forma de láminas. La tercera y última estructura contiene rasgos de los dos anteriores, fase α primaria equiaxial en combinación de láminas α separadas por fase β .

El estudio EDS sobre las distintas fases proporcionó información semi-cuantitativa de los elementos difundidos en los materiales, datos relevantes para posteriores estudios de oxidación debido a la posible formación de óxidos no protectores.

Por último, para obtener una medida aproximada de cuanto se ha desarrollado y extendido cada fase se modificarán y cuantificarán con el programa ImageJ las imágenes BSE x1000 de los materiales. Es importante destacar que este método varía según el operador y por este motivo los resultados obtenidos no se deben tomar como 100% representativos del material.

Sinterización de 1250 °C

▪ Ti-7Fe

Las imágenes (A) y (B) de la Figura 31 tomadas con el modo SE permiten observar la porosidad global de la muestra. Los poros se pueden distinguir de la suciedad de la superficie por la tonalidad negra que tienen, esto es consecuencia del cambio de enfoque que produce la pequeña profundidad del poro.

En las imágenes (C) y (D) tomadas con el modo BSE se puede ver la microestructura desarrollada en el material, por una parte, tenemos fase alfa primario brillante desarrollado alrededor de los bordes del grano, mientras que en el interior se han formado una pequeña estructura laminar alfa; por lo que se puede decir que en conjunto la estructura de la composición es bimodal.

La distinción entre tonalidades de las fases alfa y beta es debido a la naturaleza de los electrones retrodispersados: los elementos pesados repelen más cantidad de electrones hacia el receptor, lo que genera zonas más brillantes en las imágenes. En nuestro caso particular, las zonas brillantes pertenecen a la fase β y las oscuras la α . Las zonas beta han sido estabilizadas por los elementos betágenos de la composición, por este motivo en los análisis EDS siempre nos vamos a encontrar a este tipo de elementos difundidos en la estructura BCC de la fase beta.

Por el contrario, en las zonas de fase alfa solo se va a encontrar a los elementos alfégenos.

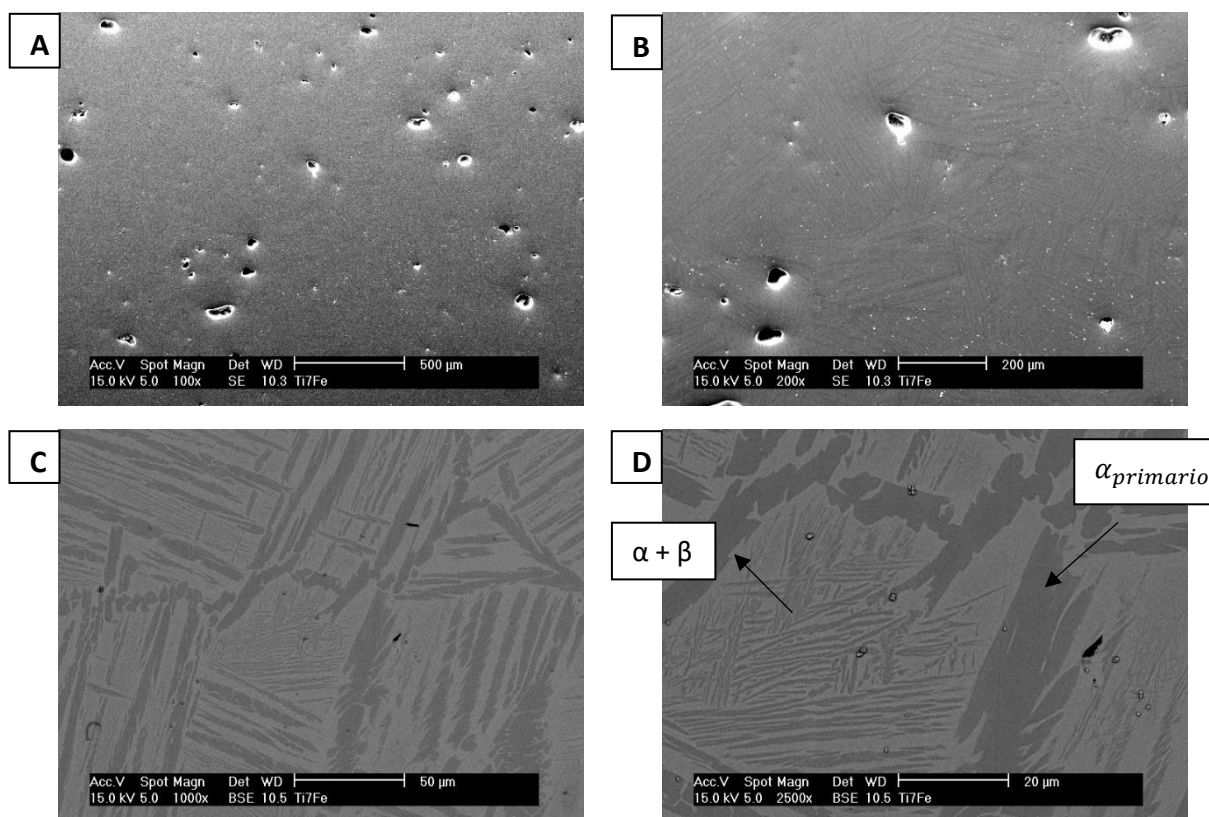


Figura 31 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe tomadas con distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x

La Tabla 13 incluye los resultados del análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases presentes. De estos resultados se puede destacar la alta concentración de hierro en la fase beta, obteniendo porcentajes de hasta el 17%. Esta alta concentración de hierro puede justificarse según el diagrama de fase Ti-Fe (ver Figura 32) donde podemos ver que el hierro tiene prácticamente solubilidad nula en la fase alfa, por el contrario, llega incluso a porcentajes del 22% en la fase beta.

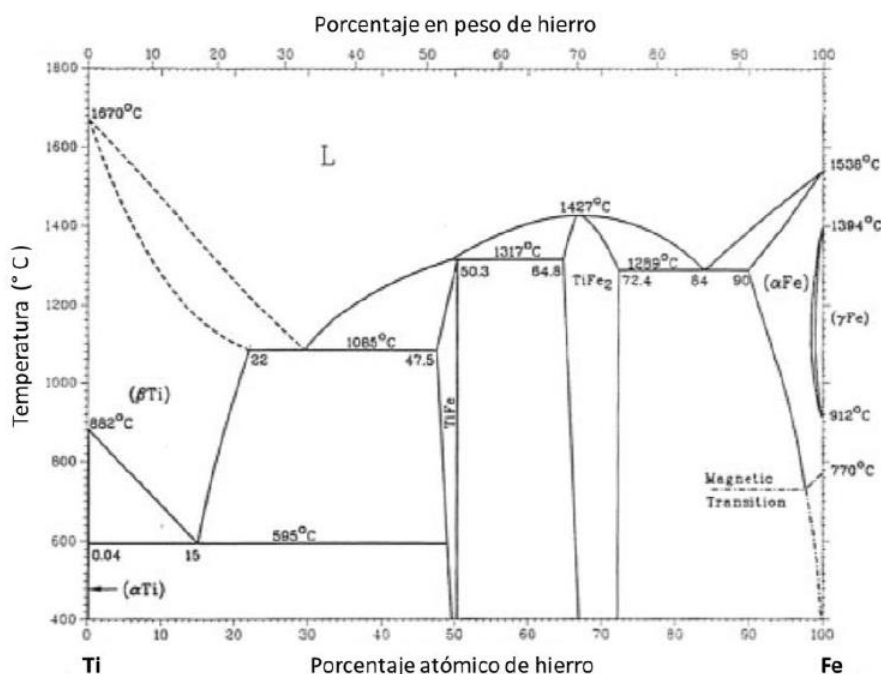


Figura 32 Diagrama de fase de equilibrio para el sistema Ti-Fe [3]

Tabla 13 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contrastes oscuro y brillante en el material Ti-7Fe sinterizado a 1250 °C

	Ti-7Fe			
	Contraste oscuro (fase alfa)		Contraste brillante (fase beta)	
Elemento	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	100	100	82.9	84.9
Fe	0	0	17.1	15.1

■ Ti-7Fe-5Cr

La Figura 33 recoge las imágenes tomadas en distintos aumentos. En (A) y (B) se puede observar tanto la porosidad cerrada como los posibles restos de suciedad, pero no se llega a ver la microestructura. En las imágenes (C) y (D) en cambio si se logra distinguir las distintas fases; de entre ellas la fase β predomina en la mayoría del material, resultado conforme a la cantidad de elementos betágenos utilizados, Fe y Cr. La fase α minoritaria es más oscura y tiene morfología alargada, lo que puede indicar que ha sido formada en los bordes de los granos β .

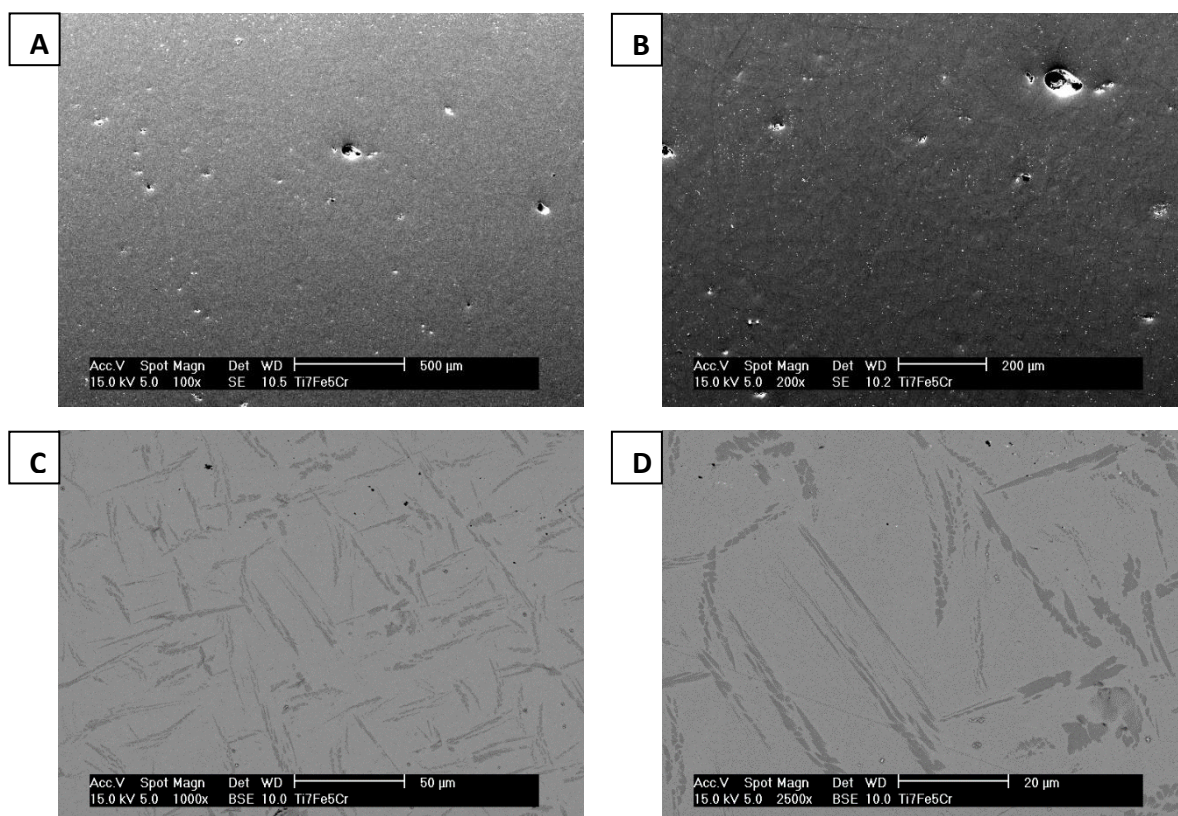


Figura 33 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-5Cr tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x

Según los datos del análisis semi-cuantitativo (ver Tabla 14) en el contraste oscuro solo encontramos Titanio, mientras que en las zonas brillantes estabilizadas con fase β encontramos tanto Hierro como Cromo. Los datos relativos al Hierro muestran un porcentaje en peso alrededor del 14%, similar al material anterior.

Tabla 14 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-5Cr sinterizado a 1250 °C

	Ti-7Fe-5Cr			
	Contraste oscuro (fase alfa)		Contraste brillante (fase beta)	
Elemento	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	100	100	80.5 ± 0.66	82.5 ± 0.61
Cr	0	0	5.6 ± 0.13	5.3 ± 0.13
Fe	0	0	13.7 ± 0.53	12.1 ± 0.47

▪ Ti-7Fe-3Al

En (A) y (B) de la Figura 34 se observa una mayor cantidad de porosidad, acorde con los resultados en el estudio de densidad. En las imágenes (C), (D) y especialmente en (E) se pueden distinguir las formas geométricas de los granos, entre ellas la fase α se ha desarrollado alrededor del borde y también en el centro de los granos a modo de láminas; por lo que se puede decir que la microestructura final del material es bimodal.

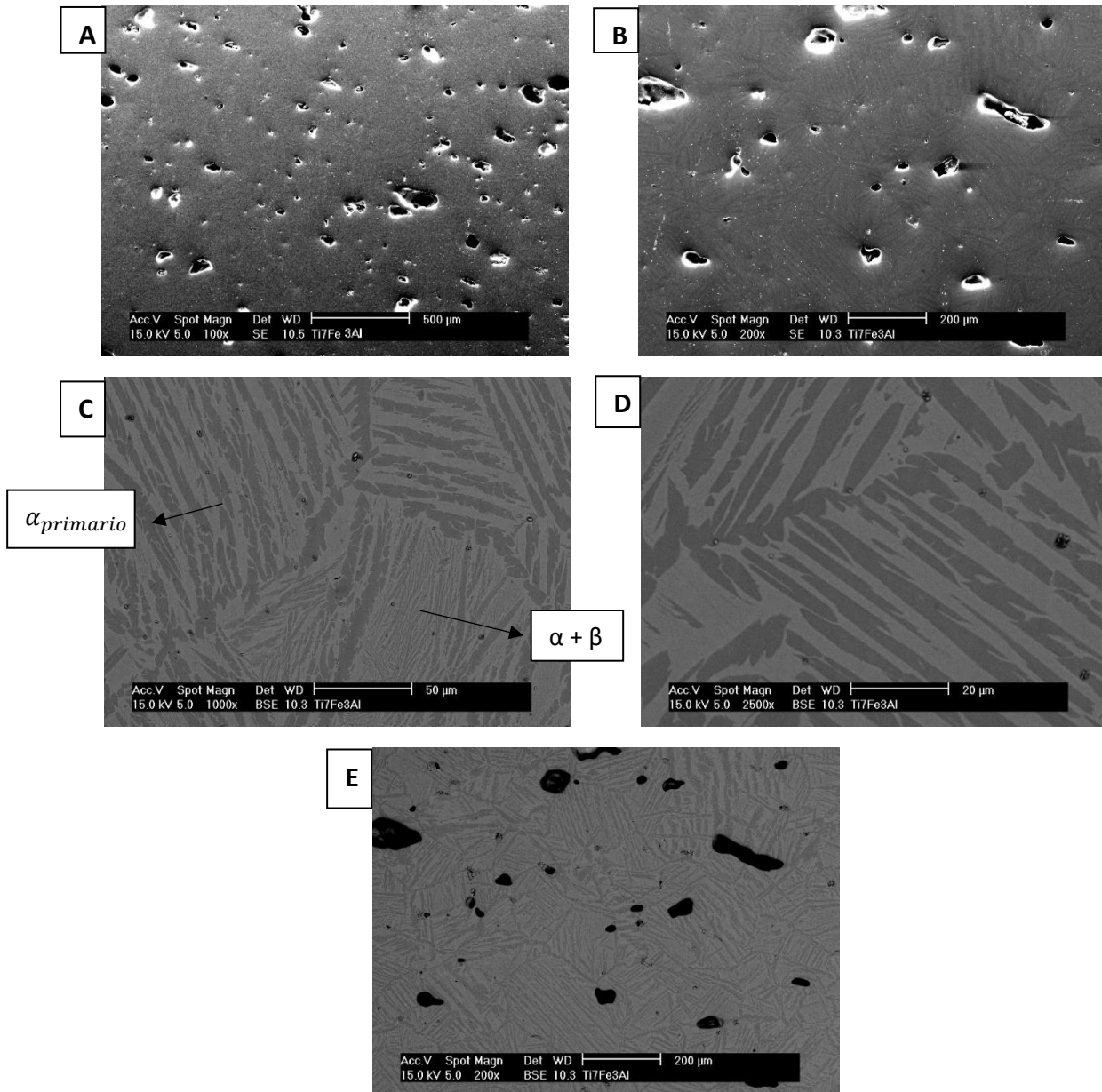


Figura 34 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-3Al tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x (E) BSE 200x

De los análisis EDS de la Tabla 15 se puede destacar como en los casos anteriores una alta concentración de hierro en la fase alfa, de forma contraria el aluminio parece obtener bajos niveles de concentración, no llegando incluso al 2%.

Tabla 15 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-3Al sinterizado a 1250 °C

Elemento	Ti-7Fe-3Al			
	Contraste oscuro (fase alfa)		Contraste brillante (fase beta)	
	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	98,37	97,15	79,75	81,37
Al	1,63	2,85	0,97	1,76
Fe	0	0	19,28	16,87

Como añadido también se hicieron análisis EDS de la imagen completa aplicando el aumento x1000, abarcando de esta manera la mayor cantidad posible de superficie por material. Los datos se pueden encontrar en la Tabla 16 y se puede obtener como resultado que el Hierro ha difundido de igual forma y cantidad en las tres composiciones, la cantidad de Cromo es muy cercana al estequiométrico mientras que el Aluminio es ligeramente menor.

Tabla 16 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases en imágenes x1000 de todos los materiales sinterizados a 1250°C

Elemento	Ti-7Fe		Ti-7Fe-3Al		Ti-7Fe-5Cr	
	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	87,47	89,04	86,27	87,05	81,72	83,59
Fe	12,55	10,96	12,57	10,88	12,5	10,96
Al	-	-	1,16	2,07	-	-
Cr	-	-	-	-	5,79	5,45

En la Figura 35 y en la Tabla 17 tenemos las imágenes y valores proporcionados con el programa ImageJ. Las imágenes han sido modificadas para resaltar la fase α más oscura con color rojo, posteriormente se han cuantificado los porcentajes de cada una de las zonas.

Los valores muestran que la aleación Ti-7Fe ha desarrollado la fase α en un 36.77% del material, en gran medida por la cantidad de Hierro utilizado. En la aleación Ti-7Fe-3Al el porcentaje es mayor, 43.85 %, debido al añadido del Aluminio que proporciona un carácter más alfégeno.

Tabla 17 Cuantificación de los contrastes rojo y blanco con el programa ImageJ sobre los materiales sinterizados a 1250 °C

	% Contraste Rojo (fase alfa)	% Contraste blanco (fase beta)
Ti-7Fe	36.77	63.23
Ti-7Fe-3Al	43.85	56.15
Ti-7Fe-5Cr	8.22	91.78

Por último, está la aleación Ti-7Fe-5Cr, en la cual aparece muy poca fase α por el efecto combinado del Hierro y el Cromo, ambos betágenos.

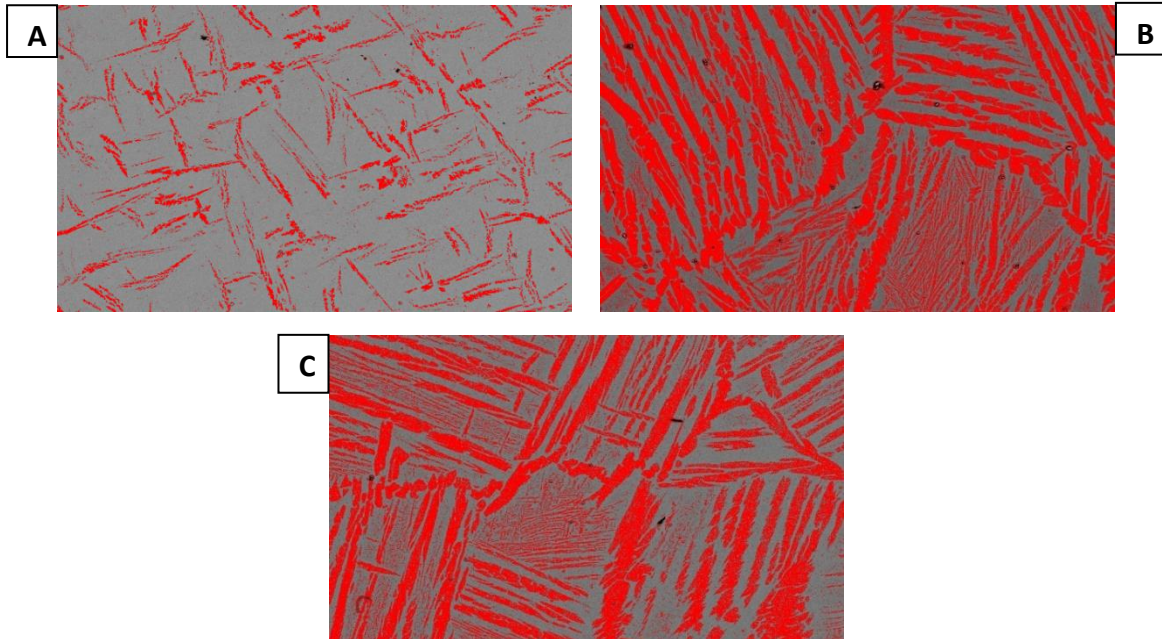


Figura 35 Imágenes resaltados por Software (A) Ti-7Fe-5Cr BSE 1000x (B) Ti-7Fe-3Al BSE x1000 (C) Ti-7Fe BSE x1000

Sinterización 1300 °C

Las probetas sinterizadas hasta una temperatura de 1300 °C no parecen presentar ningún cambio respecto a la microestructura ya vista en anteriores materiales; las composiciones Ti-7Fe y Ti-7Fe-3Al siguen teniendo una estructura compuesta por pequeñas laminas y zonas equiaxiales de fase α (estructura bimodal).

▪ Ti-7Fe

En las imágenes (A) y (B) de la Figura 36 tomadas en el modo SE permiten ver la porosidad de la muestra, sin embargo, en este caso en particular también se puede observar ligeramente la forma de la microestructura. Es en las imágenes (C) y (D) donde sí se puede visualizar claramente la estructura bimodal del material

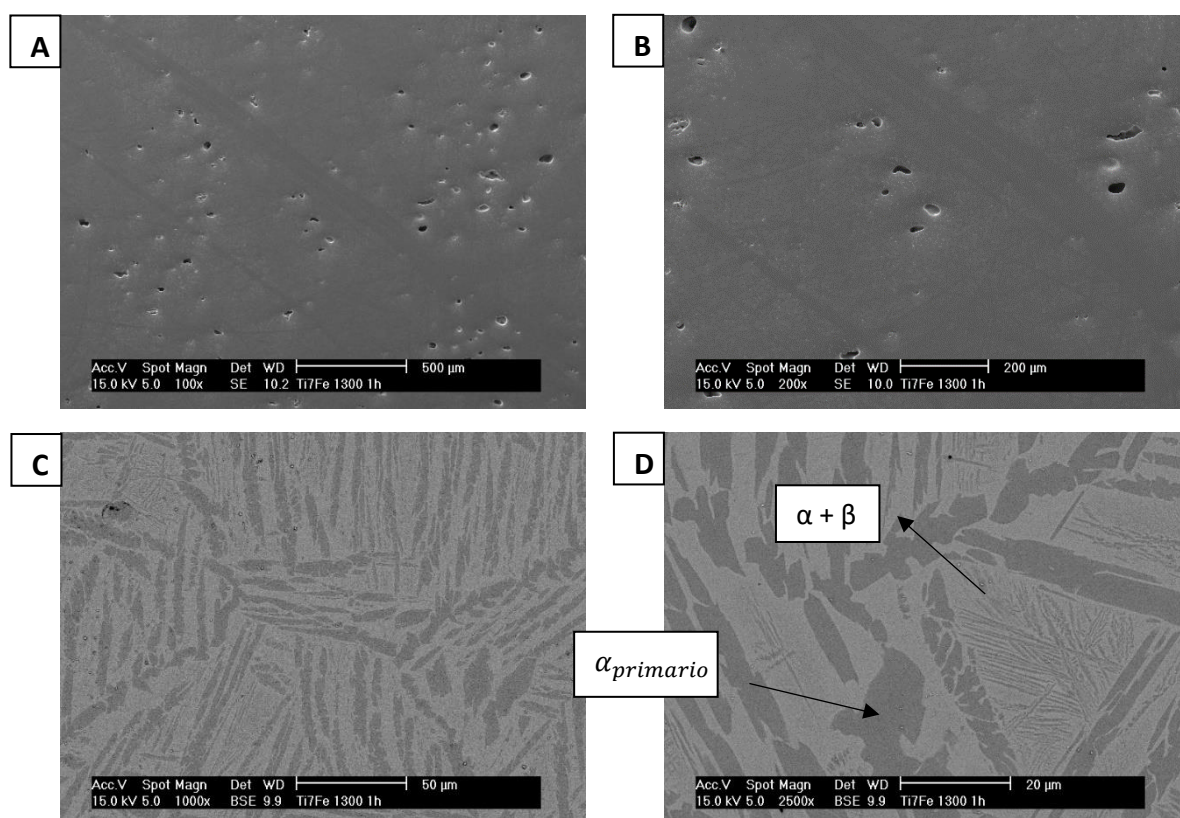


Figura 36 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x

Los resultados EDS de la Tabla 18 muestran una concentración de hierro en fase beta menor que la obtenida en la sinterización de 1250 °C (17%). Este cambio en las concentraciones del hierro en la fase cristalina puede influir posteriormente en el comportamiento a oxidación del material.

Tabla 18 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe sinterizado a 1300 °C

Elemento	Ti-7Fe			
	Contraste oscuro (fase alfa)		Contraste brillante (fase beta)	
	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	100	100	89	-
Fe	0	0	11	-

▪ Ti-7Fe-5Cr

De igual modo que en algún caso anterior, en las imágenes (A) y (B) del modo SE de la Figura 37 se puede ver ligeramente la microestructura. Por otro lado, la porosidad desarrollada parece ser muy pequeña y bastante dispersa.

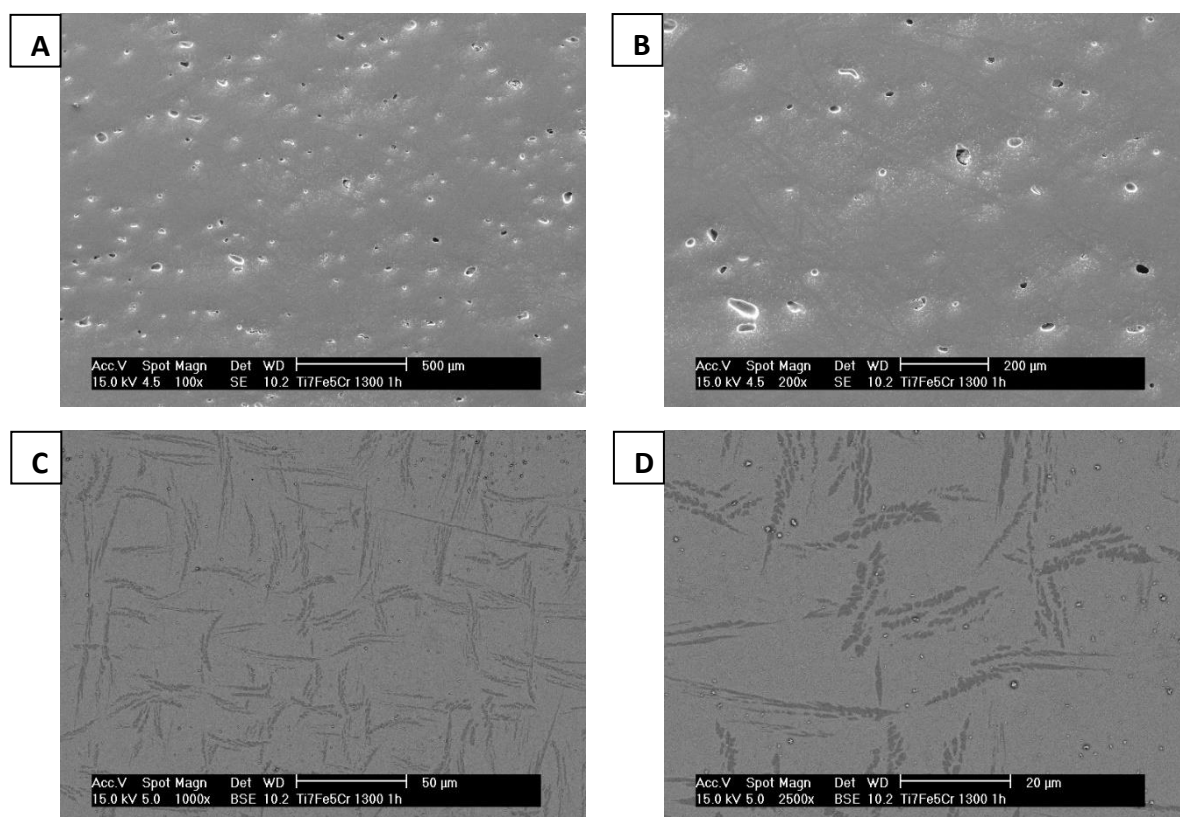


Figura 37 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-5Cr tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x

Los resultados del análisis EDS (ver Figura 19) indican unas concentraciones de hierro y cromo muy cercanas a las estequiométricas. Esta disminución de hierro en la fase beta resulta beneficiosa de cara al ensayo de oxidación.

Tabla 19 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-5Cr sinterizado a 1300 °C

Elemento	Ti-7Fe-5Cr			
	Contraste oscuro (fase alfa)		Contraste claro (fase beta)	
	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	100	100	88,28 ± 0.34	89,51 ± 0.34
Cr	0	0	4,605 ± 0.59	4,3 ± 0.55
Fe	0	0	7,115 ± 0.25	6,19 ± 0.21

▪ Ti-7Fe-3Al

Las imágenes (A) y (B) de la Figura 38 muestran una zona localizada con poca porosidad y suciedad. De igual manera que ocurre con el material sinterizado a 1250 °C, la microestructura observada en las imágenes (C) y (D) es de tipo bimodal. Compuesta de pequeñas láminas de fase alfa sobre una matriz de fase beta.

En este caso la fase alfa parece haberse desarrollado en mayor cantidad que el resto de materiales, esto puede ser debido a la reducción de las distancias entre estructuras laminares alfa.

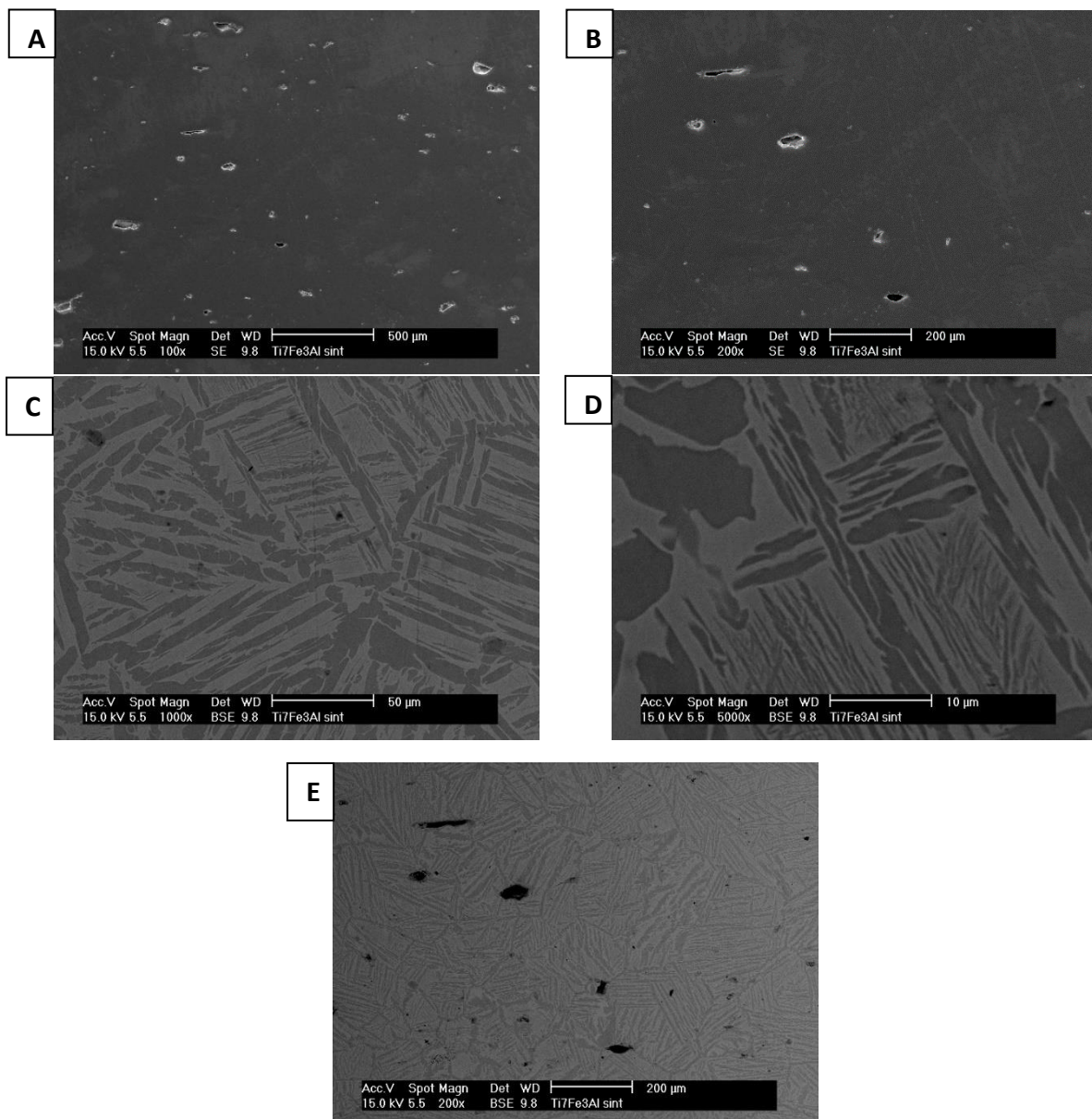


Figura 38 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-3Al tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 5000x (E) BSE 200x

Los valores analíticos de la Tabla 20 muestran unos resultados que a diferencia de los obtenidos bajo 1250 °C son más acordes con los cálculos estequiométricos.

Tabla 20 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases en imágenes x1000 de todos los materiales sinterizados a 1300°C

Elemento	Ti-7Fe		Ti-7Fe-5Cr	
	% en masa	% atómico	% en masa	% atómico
Ti	92.27	-	87.96	89.2
Fe	7.73	-	7.10	6.17
Cr	-	-	4.95	4.62

La Figura 39 y Tabla 21 muestran unos valores cuantitativos de fases muy parecidos a los vistos anteriormente.

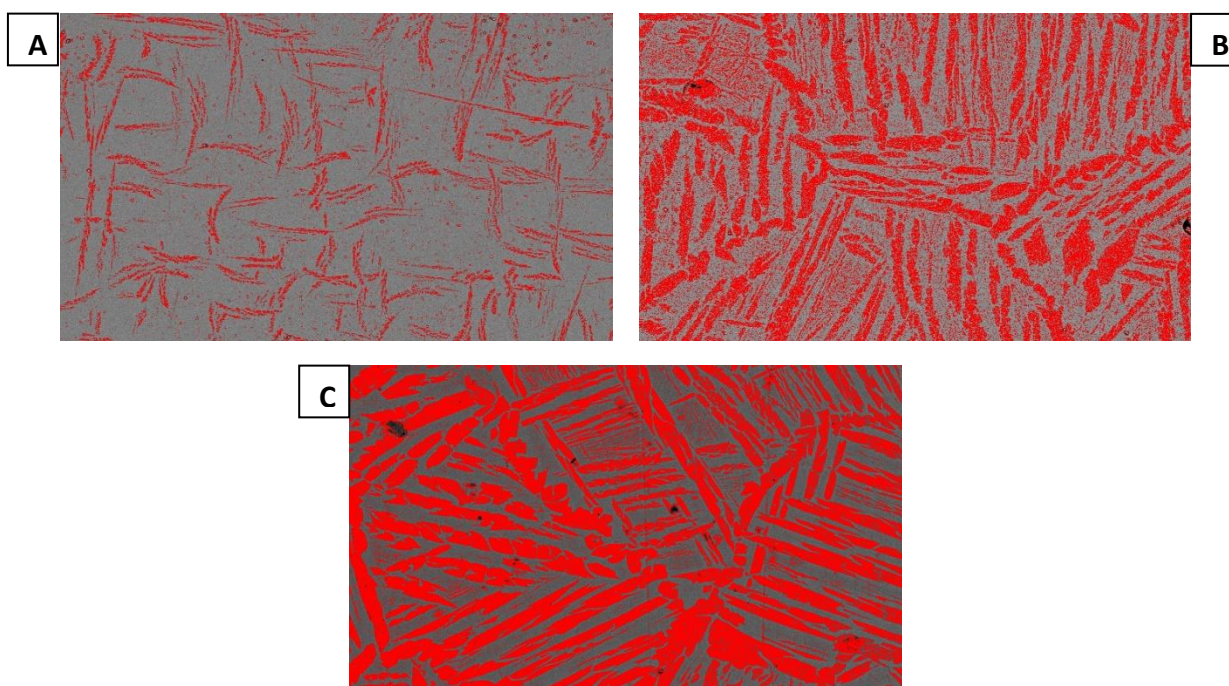


Figura 39 Imágenes resaltados por Software (A) Ti-7Fe-5Cr BSE 1000x (B) Ti-7Fe BSE x1000 (C) Ti-7Fe-3Al BSE 1000x

Tabla 21 Cuantificación de los contrastes rojo y blanco con el programa ImageJ sobre los materiales sinterizados a 1300 °C

	% Contraste Rojo (fase alfa)	% Contraste Blanco (fase beta)
Ti-7Fe	37.54	62.46
Ti-7Fe-5Cr	9.04	90.96
Ti-7Fe-3Al	45.87	54.12

Como último estudio también se examinó los bordes de las secciones transversales de las probetas en busca de la capa superficial “ α case”, rica en fase alfa y resultado de la difusión del oxígeno. Es importante verificar la ausencia de esta capa, ya que de no ser así los ensayos de oxidación y dureza serían realizados sobre una fase α más dura que falsearía los resultados obtenidos. En la Figura 40 se observa que no hay existencia de la mencionada α case.

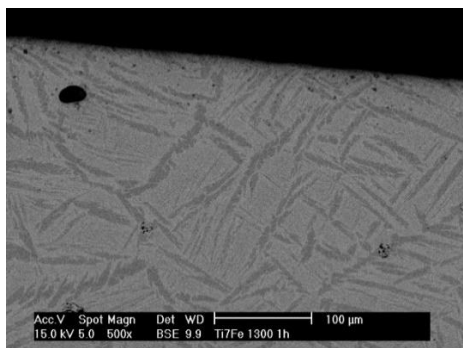
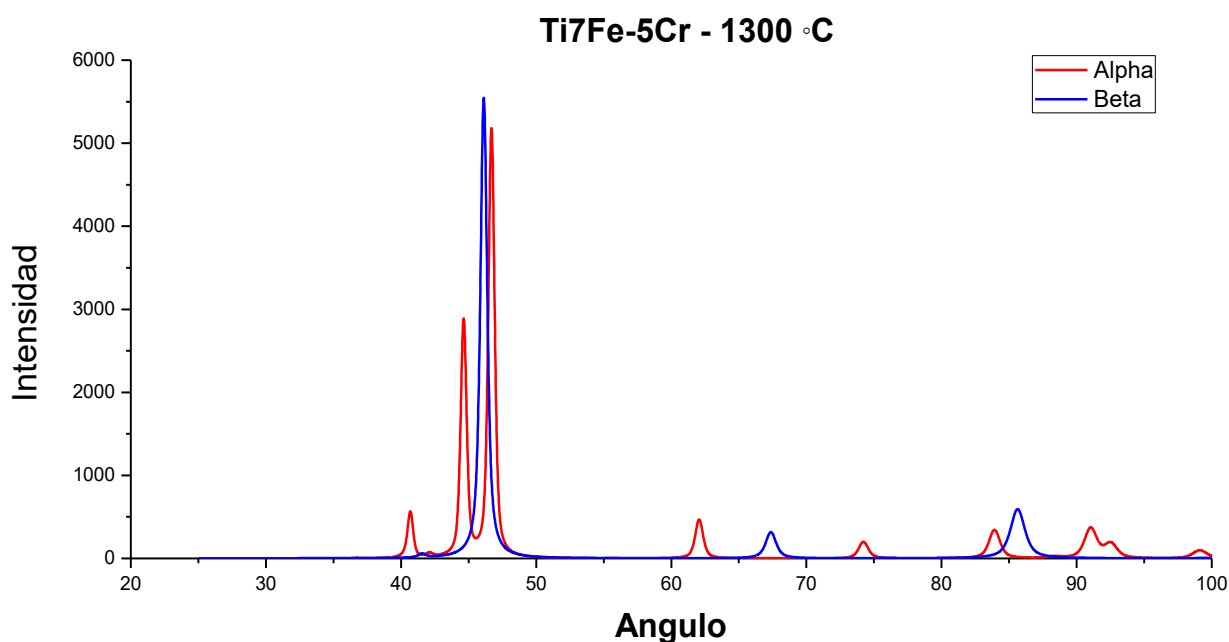


Figura 40 Borde de la probeta

4.4.2. Difracción de rayos X

En el estudio de los difractogramas obtenidos por DRX se confirma nuevamente tanto la ausencia de intermetálicos como la cantidad de fase alfa desarrollada. De entre las tres composiciones fabricadas, el material Ti-7Fe es el que mayor cantidad de fase β tiene, seguido por el Ti-7Fe-3Al; el orden queda reflejado según la intensidad detectada en el pico de 46° . (ver Figura 41)

Este orden concuerda como era de esperar según la cantidad de estabilizador betágeno utilizado.



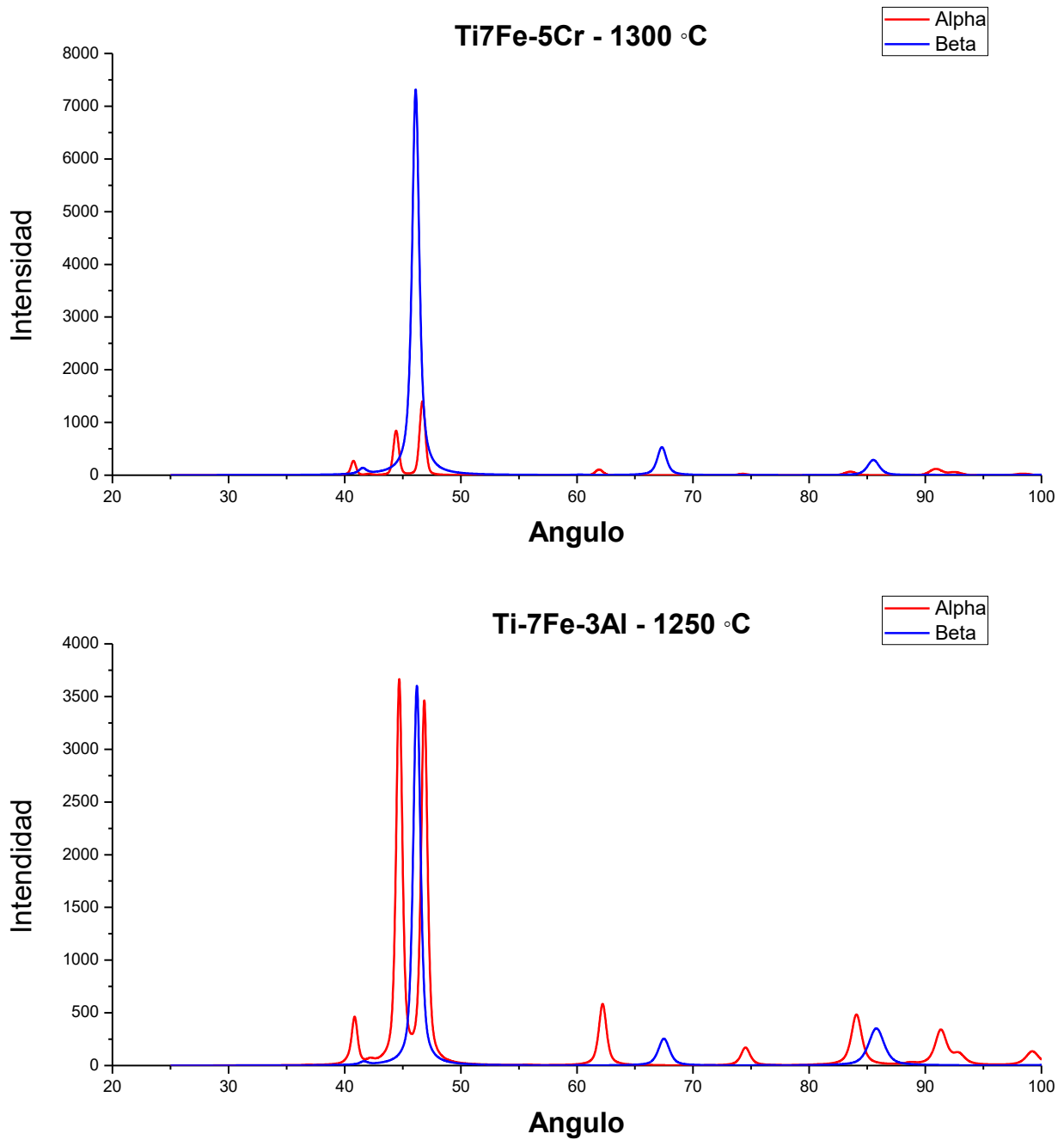


Figura 41 Difractogramas de rayos X de los materiales fabricados

4.5. Ensayo de oxidación en horno de mufla

El ensayo de alta temperatura en horno de mufla presenta dos objetivos; estudiar el comportamiento a oxidación que produce la adición del Aluminio y del Cromo en el material base y si la utilización de Hidruro de Titanio influye en la composición ya estudiada anteriormente. Se recuerda la colocación de las piezas en la Figura 42.

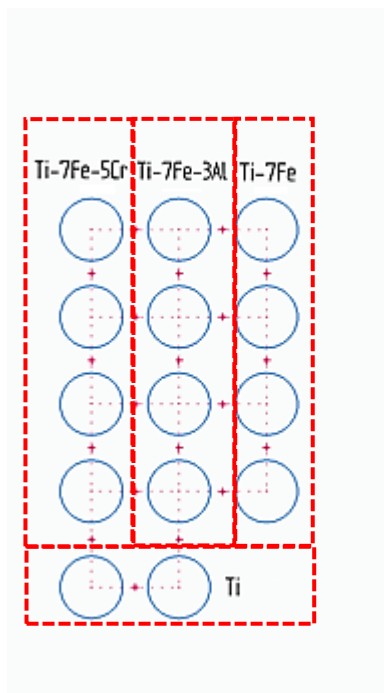


Figura 42 Ordenación de las probetas

Las siguientes imágenes muestran las probetas en las distintas etapas durante el ensayo:

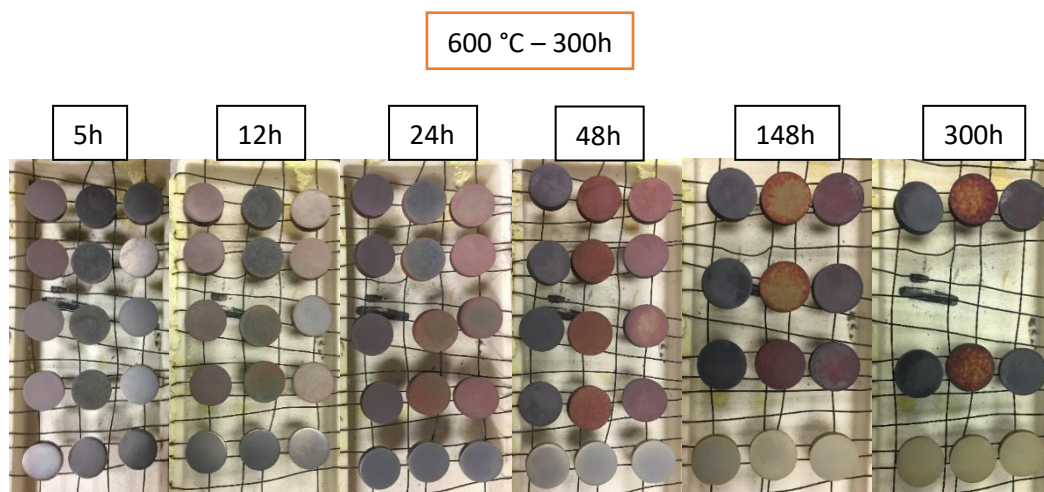


Figura 43 Imágenes de las etapas del ensayo de 600 °C

En las primeras horas de ensayo los cambios de color son bastante leves; es a partir de las 48 horas cuando se empiezan a producir los diferentes cambios de tonalidad, las probetas de Ti 7Fe y Ti-7Fe-5Cr adquieren una coloración más oscura y violeta que el resto, mientras que las muestras de Ti-7Fe-3Al se inclinan más por los tonos rojizos intensos.

Las imágenes respectivas al ensayo de 500 °C se presentan a continuación:

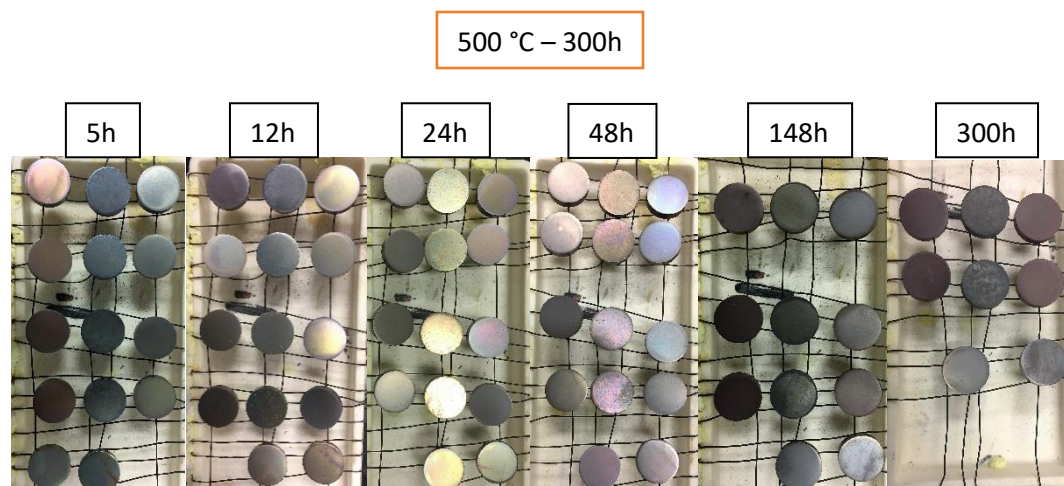


Figura 44 Imágenes de las etapas del ensayo de 500 °C

Los cambios más notables respecto al ensayo de 600 °C son los cambios de tonalidad que sufren las tres composiciones, anteriormente tenían un tono rojo y oscuro, sin embargo, en este ensayo de 500 °C los colores son más apagados y azulados. En las imágenes de las primeras 48 horas todas las probetas tienen una superficie bastante clara y brillante debido a que las capas de óxido han progresado muy lentamente. La gama de coloraciones puede servir no solo como indicio de los posibles óxidos formados, sino que también puede ser indicativo de los distintos espesores formados en cada una de las muestras; esta afirmación ha sido corroborada en publicaciones anteriores [47], donde se ha logrado demostrar que las distintas tonalidades que adquieren los materiales pueden ser producto de los distintos espesores de óxido formado. Será en las pruebas de SEM y DRX donde se descubra finalmente las composiciones reales de las muestras.

Para el estudio sobre la ganancia de masa respecto del tiempo se presentarán los datos desde dos perspectivas: primero se comparará la composición Ti-7Fe con la bibliografía (Ti-7Fe HDH y Ti-7Fe extrusión) y después se analizarán entre si todas las aleaciones fabricadas en este trabajo; de esta manera se evitarán posibles confusiones al incluir todos los materiales en una misma gráfica.

En ambas partes se incluirá también como referencia los resultados obtenidos del mismo ensayo sobre el Ti-6Al-4V.

4.5.1. Ensayo de 600 °C

En la Figura 45 se muestran los resultados obtenidos de la composición Ti-7Fe en el ensayo a 600 °C junto con las composiciones fabricadas con polvos HDH y mediante procesos de extrusión.

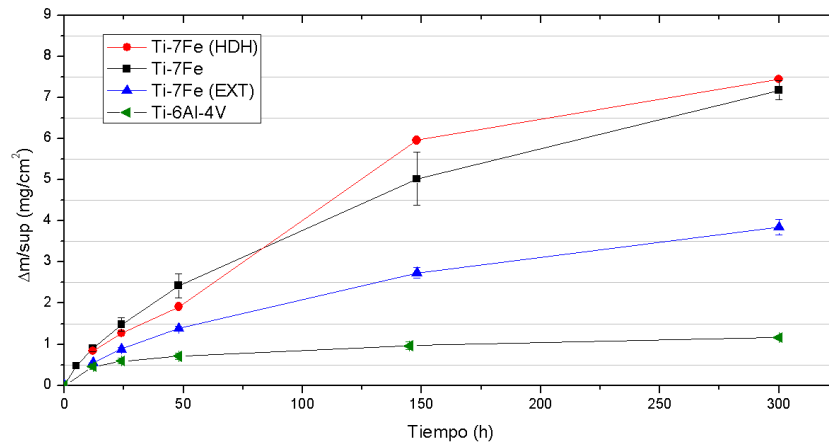


Figura 45 Ganancia de masa de los materiales Ti-7Fe a 600 °C

Del gráfico sobre ganancia de masa podemos observar que las tres composiciones obtienen peores resultados que el Ti-6Al-4V bajo mismas condiciones, por lo que no es recomendable como sustituto en aplicaciones que alcancen esa temperatura.

Si comparamos las tres aleaciones Ti-7Fe, tanto el material producido por Hidruro de Titanio como el de HDH tienen comportamientos similares, alcanzando los 7 mg/cm². Esta similitud indica que la microestructura es el factor que más influye frente a la oxidación, pues, aunque se ha conseguido aumentar la densidad entorno a un 2% respecto a la investigación previa; el comportamiento frente a oxidación permanece invariable.

La Figura 46 muestra los resultados comparativos entre las composiciones fabricadas en este trabajo más la aleación comercial Ti-6Al-4V:[44]

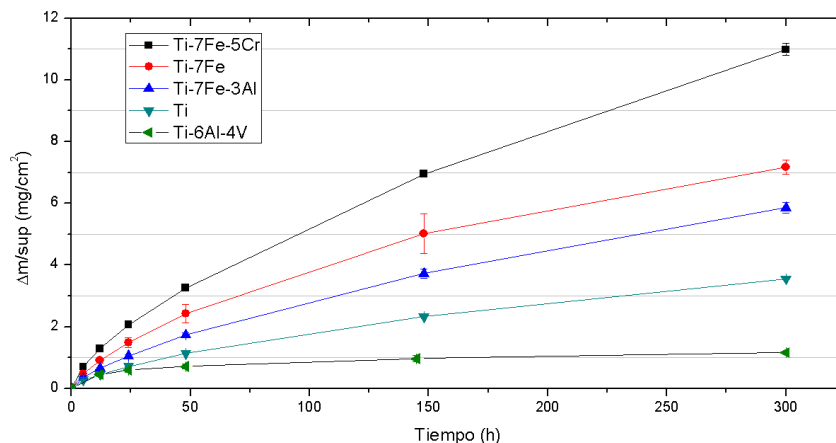


Figura 46 Ganancia de masa de los materiales ensayados a 600 °C

De entre los materiales fabricados el que mejores resultados muestra es el Titanio puro sin alear, hecho bastante previsible por la excelente resistencia que tiene el Titanio de forma pasiva. El siguiente es el Ti-7Fe-3Al, seguido por la aleación base Ti-7Fe y por último Ti-7Fe-5Cr. La hipótesis sobre la dependencia de la porosidad queda descartada de igual forma que en los materiales de la Figura 45. El orden se puede explicar por la cantidad de fase β retenida, siendo el material con más fase β (Ti-7Fe-5Cr) el que peores resultados tiene y el Ti-7Fe-3Al con la mayor proporción de fase α el más prometedor.

Aun con el añadido del aluminio y la consiguiente mejora frente a oxidación, la composición Ti-7Fe producida por extrusión sigue mostrando mejores resultados que el resto de materiales, exceptuando el Ti puro y el Ti-6Al-4V. Este mejor comportamiento puede deberse al entrecruzamiento de las distintas fases visto en su correspondiente análisis microestructural.[1]

El aluminio es conocido por sus excelentes propiedades frente a oxidación y la aparición de Alúmina (Al_2O_3) en lugar de óxidos de hierro puede explicar los buenos resultados de la composición Ti-7Fe-3Al. Por otro lado, la combinación de hierro y cromo ha estabilizado en gran cantidad la fase β lo que ha podido propiciar a un excesivo crecimiento de óxidos de Hierro no protectores (Fe_2O_3). Serán en apartados posteriores donde se confirme o revoquen estas hipótesis.

4.5.2. Ensayo de 500 °C

La Figura 47 incluye los resultados sobre el ensayo a 500 °C más la información bibliográfica de los ensayos a 530 °C:

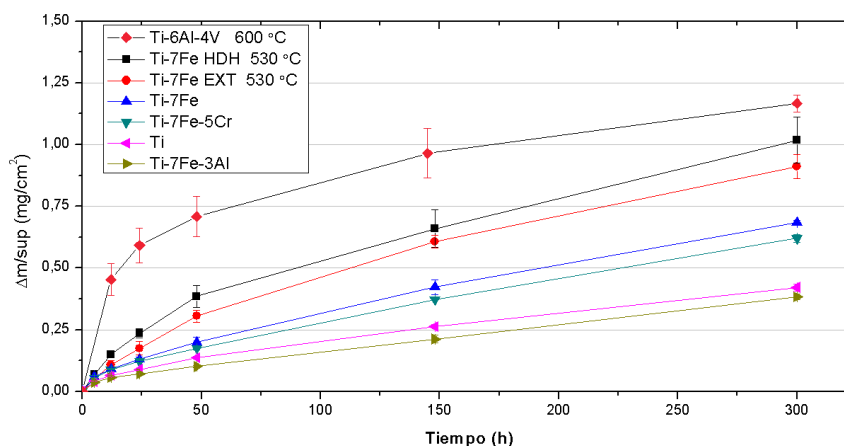


Figura 47 Ganancia de masa de los materiales en ensayos de 500 °C y 530 °C

Las muestras de los trabajos anteriores fabricados con polvo HDH y por extrusión muestran más ganancia de masa que los materiales ensayados en este proyecto, comportamiento lógico teniendo en cuenta la diferencia de 30 °C entre ambas probetas y motivo por el cual no se pueden comparar los resultados directamente.

Otro aspecto que destacar es referente a las cuatro composiciones fabricadas, al contrario del ensayo de 600 °C el orden de los materiales respecto a la ganancia de masa ha cambiado; la aleación con aluminio muestra menores ganancias de masa que incluso el Titanio puro y las composiciones de Ti-7Fe y Ti-7Fe-5Cr han intercambiado también su posición.

Este cambio de la cinética de oxidación ocurre en el rango de temperaturas donde las propiedades propias del material comienzan a degradarse. [48] Por este motivo durante el análisis de las capas de óxido mediante SEM se tratarán de descubrir las causas que han provocado este cambio

Sin embargo, si se puede afirmar que todas las composiciones tienen mejores resultados que el Ti-6Al-4V a 600 °C; y en teoría en aplicaciones donde no se alcancen dichas temperaturas podrían considerarse teóricamente como alternativa. Un ejemplo claro podría ser el antes mencionado en la Figura 7 motor a reacción, realizando un estudio térmico se podrían localizar las zonas posibles donde se podrían introducir las nuevas aleaciones.

4.5.3. Análisis de las capas de óxido mediante SEM

Una vez terminado el ensayo de oxidación de 600 °C y 500 °C las probetas fueron cortadas y analizadas mediante SEM con el objetivo de comprender la cinética de formación de los óxidos.

En general el comportamiento que pueden presentar los procesos de oxidación se describe como lineales o parabólicos. En nuestro caso el comportamiento esperado por las aleaciones fabricadas es el parabólico; donde la cinética de formación de óxidos está controlada por las propias características de las capas. Por el contrario, la cinética lineal suele aparecer en temperaturas muy altas y también depende en gran medida de las características del gas.[49]

Ensayo de 600 °C

▪ Ti-7Fe-5Cr

En la Figura 48 se muestra la distribución de las capas de óxido superficial del Ti-7Fe-5Cr y en la Tabla 22 su respectivo análisis EDS:

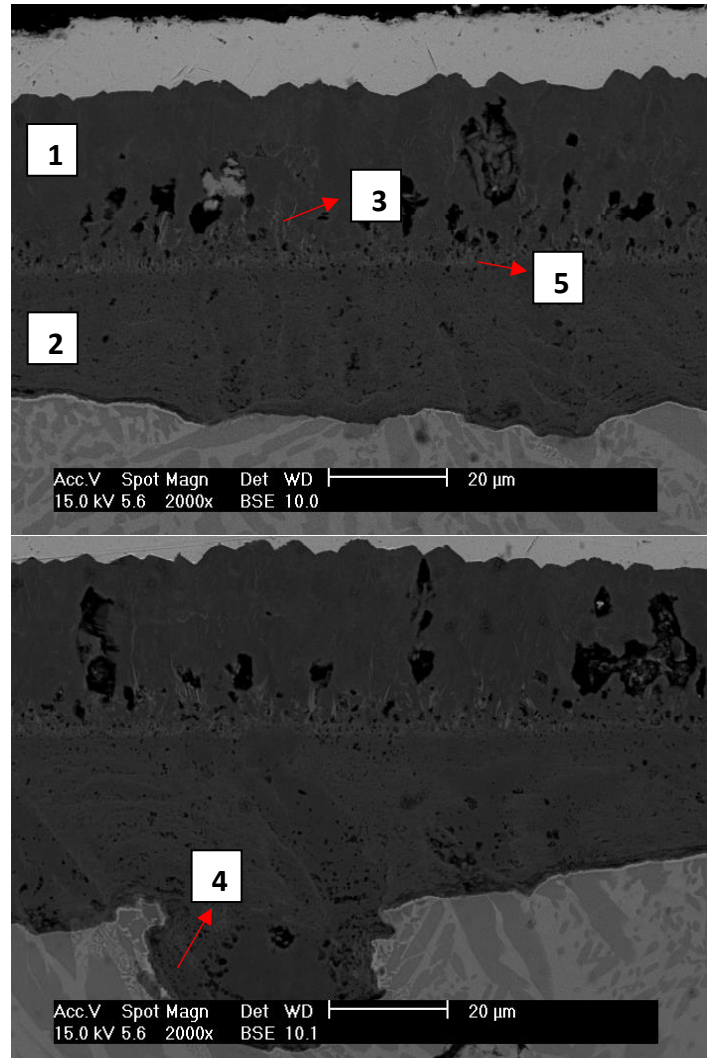


Figura 48 Imágenes del SEM (BSE-2000x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-5Cr

La imagen presenta tres capas diferenciadas:

- Una primera capa porosa de unos 27 μm de espesor compuesta por óxido de titanio protector (Punto 1) y por varias betas blancas (Punto 3) con altas concentraciones de hierro.
- La capa intermedia contiene tanto Hierro como Cromo y todo indica a que es la zona donde se iniciaron las reacciones de oxidación dirigidas hacia el exterior y el interior del material.
- La zona inferior de unos 26 μm parece conservar todavía la microestructura del sustrato, distinguiéndose zonas más claras y oscuras. La hipótesis propuesta es que esta capa era parte de la superficie original y que una vez comenzado el ensayo el oxígeno difundió hacia el interior oxidando ambas fases cristalinas.

Como se pueden ver en el análisis EDS no se ha conseguido formar una cantidad estable de óxidos de cromo protectores, en su lugar han aparecido estas betas blancas con óxidos de hierro más pesados; estas zonas no protectoras actúan como camino que permite la libre difusión tanto del oxígeno como la del hierro, empeorando de esta forma el comportamiento general frente a oxidación.

Por otro lado, la porosidad encontrada tampoco es beneficiosa para el material, además de otorgar fragilidad a las capas también permite que el oxígeno quede retenido en los poros, acelerando de esta forma los procesos de oxidación en el interior del material.

Tabla 22 Balance semi-cuantitativo de puntos en el Material Ti-7Fe-5Cr

	Ti-7Fe-5Cr				
	1	2	3	4	5
Elemento	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Ti	65.76	56.35	40.55	63.8	48.65
Cr	-	9.1	2.92	3.01	4.72
Fe	-	1.55	24.13	1.97	13.93
O	34.24	33	32.40	31.23	32.7

▪ Ti-7Fe

La Figura 49 y Tabla 23 contienen los resultados sobre la superficie del Ti-7Fe:

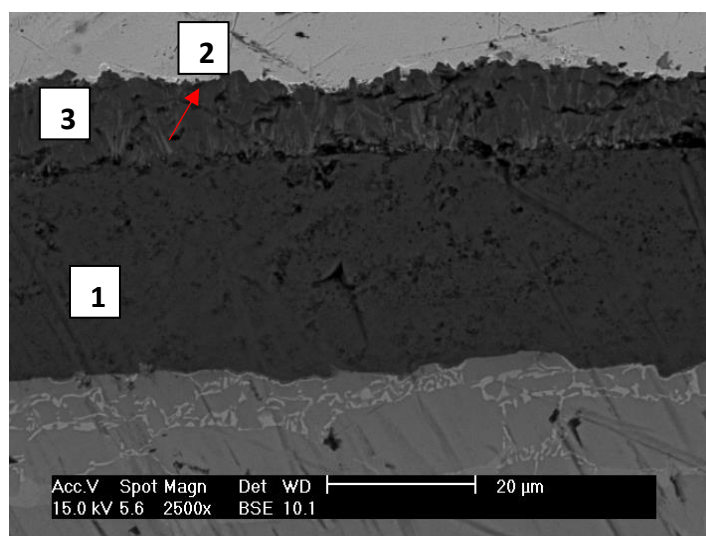


Figura 49 Imagen del SEM (BSE-2500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe

En este caso se pueden diferenciar dos capas, una exterior (Punto 3) y otra interior (Punto 1) más gruesa. En el primer caso hay alguna similitud que con el Ti-7Fe-5Cr ya que también se han formado betas blancas con altas concentraciones de Hierro sobre una matriz de óxido de titanio. El espesor es menor en comparación al del Cromo (6 μm) y puede ser indicio del porque en esta capa no se aprecia porosidad.

La capa inferior está formada únicamente por óxidos de Titanio mientras que todo el hierro parece haber difundido hacia las capas más exteriores. De nuevo, la aparición de los óxidos de

hierro no es deseable, ya que permiten que el oxígeno difunda a través de ellos hacia el interior oxidando en gran medida el material.

En esta segunda capa (Punto 1) al contrario que en el caso de Ti-7Fe-5Cr no se aprecian remanentes de la microestructura inicial, sin embargo, si se puede observar en el borde de la microestructura como la fase beta comienza a descomponerse; al aumentar la temperatura la solubilidad del hierro disminuye y produce que ese mismo hierro en exceso difunda hacia el exterior.

Tabla 23 Balance semi-cuantitativo en el Material Ti-7Fe

	Ti-7Fe		
	1	2	3
Elemento	% en masa	% en masa	% en masa
Ti	64.53	23.99	63.94
Fe	-	44.97	-
O	35.47	31.05	36.06

▪ Ti-7Fe-3Al

La Figura 50 muestra las capas de óxido correspondientes al Ti-7Fe-3Al:

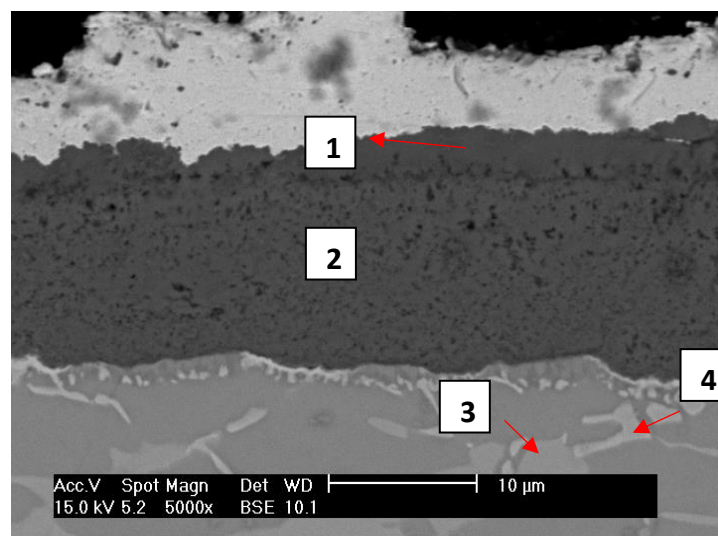


Figura 50 Imagen del SEM (BSE-5000x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-3Al

El material Ti-7Fe-3Al fue el que mejores resultados obtuvo en el ensayo a oxidación (excluyendo el Ti sin alea) por lo que era de esperar que las capas de óxido formadas en la superficie fuesen extremadamente pequeñas, teniendo que usar aumentos de 5000x para poder distinguirlas con claridad.

La capa externa es de unos 3 μm de espesor y contiene los tres elementos, titanio, hierro y aluminio; el porcentaje en peso del hierro es mucho menor que en las muestras anteriores por lo que la formación de óxidos de hierro no protectores también es baja.

El porcentaje de aluminio encontrado es relativamente bajo y no se puede confirmar que se haya formado óxido de aluminio (alúmina) protector en la superficie, en el apartado de DRX se comprobará esta hipótesis.

Tabla 24 Balance semi-cuantitativo de puntos en el Material Ti-7Fe-Al

	Ti-7Fe-3Al			
	1	2	3	4
Elemento	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Ti	56.04	64.61	82.37	61.92
Al	4.57	-	1.06	1.10
Fe	2.15	-	16.57	36.97
O	37.24	35.39	-	-

▪ Ti sin alear

En la Figura 51 se observan los resultados obtenidos con las probetas de Titanio sin alear:

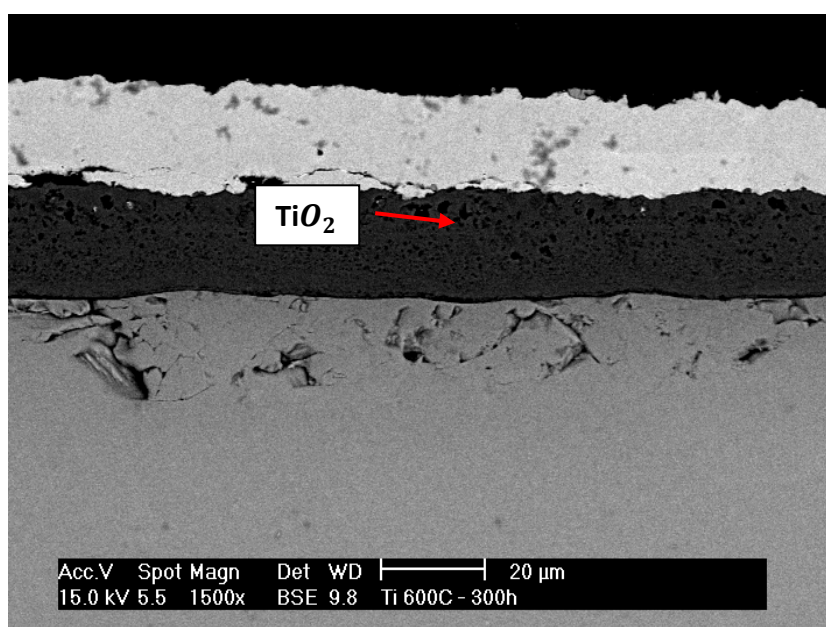


Figura 51 Imagen del SEM (BSE-1500x) sobre la superficie del material Ti

Como era de esperar en este material solamente se ha formado óxido de Titanio; de esta manera aun al ser la capa de un espesor bastante fino (20 μm), las propiedades protectoras frente a oxidación son excelentes. También a diferencia que el resto de composiciones la capa de oxido adherida al titanio parece ser bastante frágil; en un principio no debería ser un mayor inconveniente ya que la propia capa de óxido puede regenerarse rápidamente.

Ensayo de 500 °C

▪ Ti-7Fe-5Cr

En la Figura 52 tenemos la imagen tomada sobre la superficie del material Ti-7Fe:

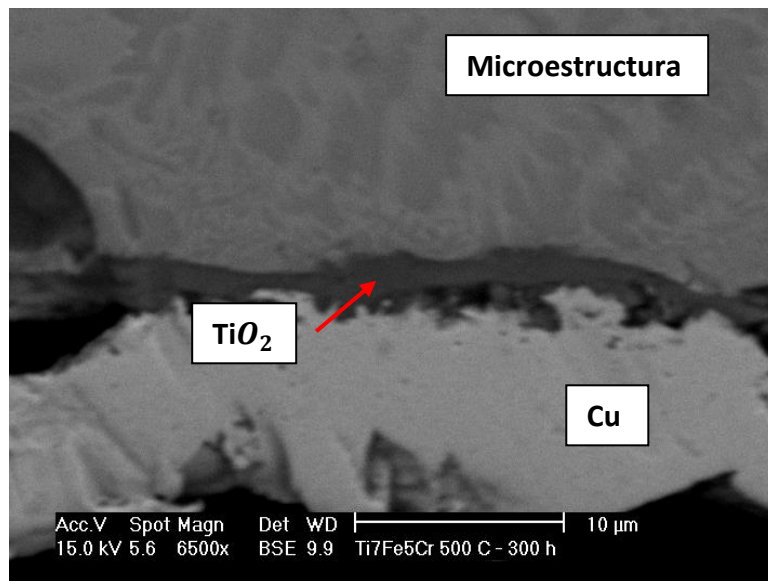


Figura 52 Imagen del SEM (BSE-6500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-5Cr

En las imágenes obtenidas por SEM se observa que a diferencia del caso a 600 °C solo se ha formado una única capa muy pequeña de óxido (2.4 μm) en la superficie, tamaño muy pequeño en comparación a los cercanos 30 μm que se obtuvieron durante el ensayo de 600 °C. Sin embargo, el cambio más importante producido por la disminución de temperatura en el ensayo es en referencia a la tipología de óxidos; en este caso y según los análisis EDS de la capa de óxido los porcentajes de hierro y cromo en la superficie son extremadamente bajos.

En las imágenes obtenidas no se puede observar la distorsión de la microestructura cercana a la superficie, lo que indica que la solubilidad del hierro en las fases beta no ha cambiado, impidiendo de esta forma su difusión hacia zonas más exteriores.

Tabla 25 Análisis EDS de la capa de óxido en el material Ti-7Fe-5Cr (500°C)

Elemento	% en masa	% atómico
Ti	68,59	42.86
Cr	0,88	0.51
Fe	0,35	0.19
O	30,17	56.45

- **Ti-7Fe**

La imagen siguiente fue tomada sobre el material de composición Ti-7Fe:

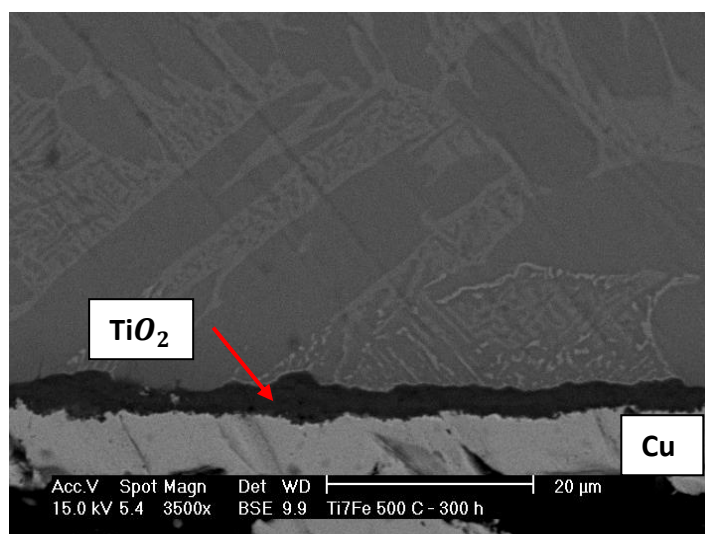


Figura 53 Imagen del SEM (BSE-3500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe

En el caso de la composición Ti-7Fe el comportamiento es bastante parecido al encontrado en el material Ti-7Fe-5Cr, la capa de óxido es de unos 2.2 μm y está compuesta por óxido de Titanio y una muy pequeña cantidad de hierro. En este material sin embargo sí que se aprecian unas zonas más brillantes alrededor de las fases alfa; al aumentar la temperatura la solubilidad del hierro en las fases beta disminuye, por lo que todo el material libre se concentra en estos lugares más brillantes, a la espera de difundir y comenzar sus reacciones de oxidación. Este puede ser uno de los motivos por el cual esta composición ha mostrado unos resultados ligeramente peores que el Ti-7Fe-5Cr.

Como resumen se puede concluir que el cambio de cinética y la correspondiente mejora frente a oxidación es consecuencia de la ausencia en gran medida de los óxidos de hierro no protectores.

4.5.4. Difracción de rayos X

- **Ensayo de 600 °C**

El análisis de DRX sobre las probetas ensayadas a oxidación se centrará en detectar la tipología de óxidos formados en cada una de las superficies. (ver Figura 54) Como añadido en los difractogramas referentes al ensayo de 600 °C también se realizó un análisis cuantitativo Rietveld, cuyos resultados se muestran en la Tabla 26:

Tabla 26 Análisis cuantitativo Rietveld sobre las muestras del ensayo de 600 °C

	Ti-7Fe (%)	Ti-7Fe-5Cr (%)	Ti-7Fe-3Al (%)
Rutilo (TiO_2)	93.12	93.89	90.28
Hematita (Fe_2O_3)	6.88	6.11	9.72

En este análisis solo se encontró óxido de Hierro y de Titanio; además también se descubrió una variación sobre los parámetros de red teóricos en la hematita, lo que indica que los átomos

de Ti, Al, y Cr pueden haber ocupado la posición del Hierro en la estructura cristalina del óxido, ya que todos ellos son afines a formar la misma estructura A_2O_3 .

A pesar de que la muestra de Aluminio mostro los mejores resultados, es la que mayor porcentaje de hematita tiene; si se tiene en cuenta la morfología de las capas observadas mediante microscopia electrónica la capa externa no mostraba betas de hierro, al contrario que las probetas Ti-7Fe y Ti-7Fe-5Cr. Al tener el hierro y el aluminio repartido por toda una capa fina sin betas puntuales de altas concentraciones de hierro entonces explica que exista una mayor concentración de hematita y a la vez un buen comportamiento frente a oxidación al no tener altas concentraciones de hierro.

Los resultados de DRX confirman la aparición de óxido de hierro en los materiales fabricados, acorde con lo visualizado en el análisis por SEM.

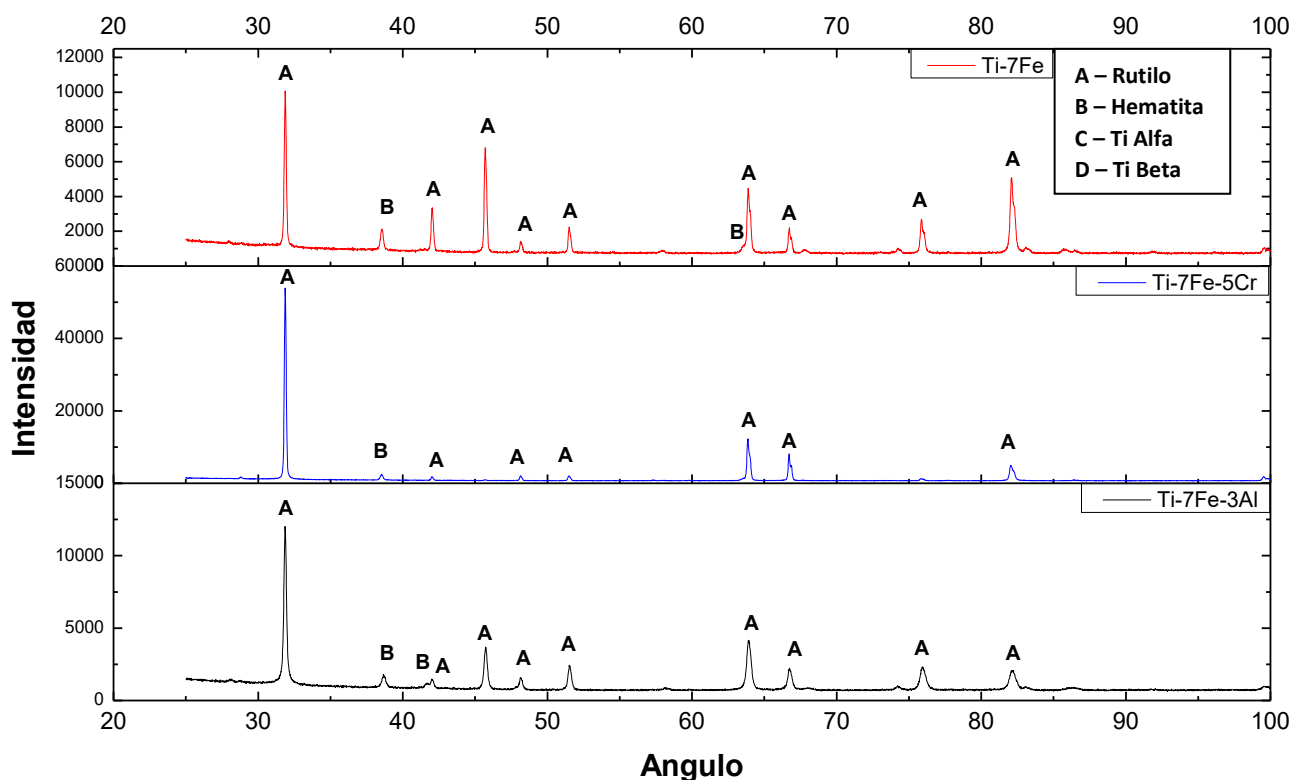
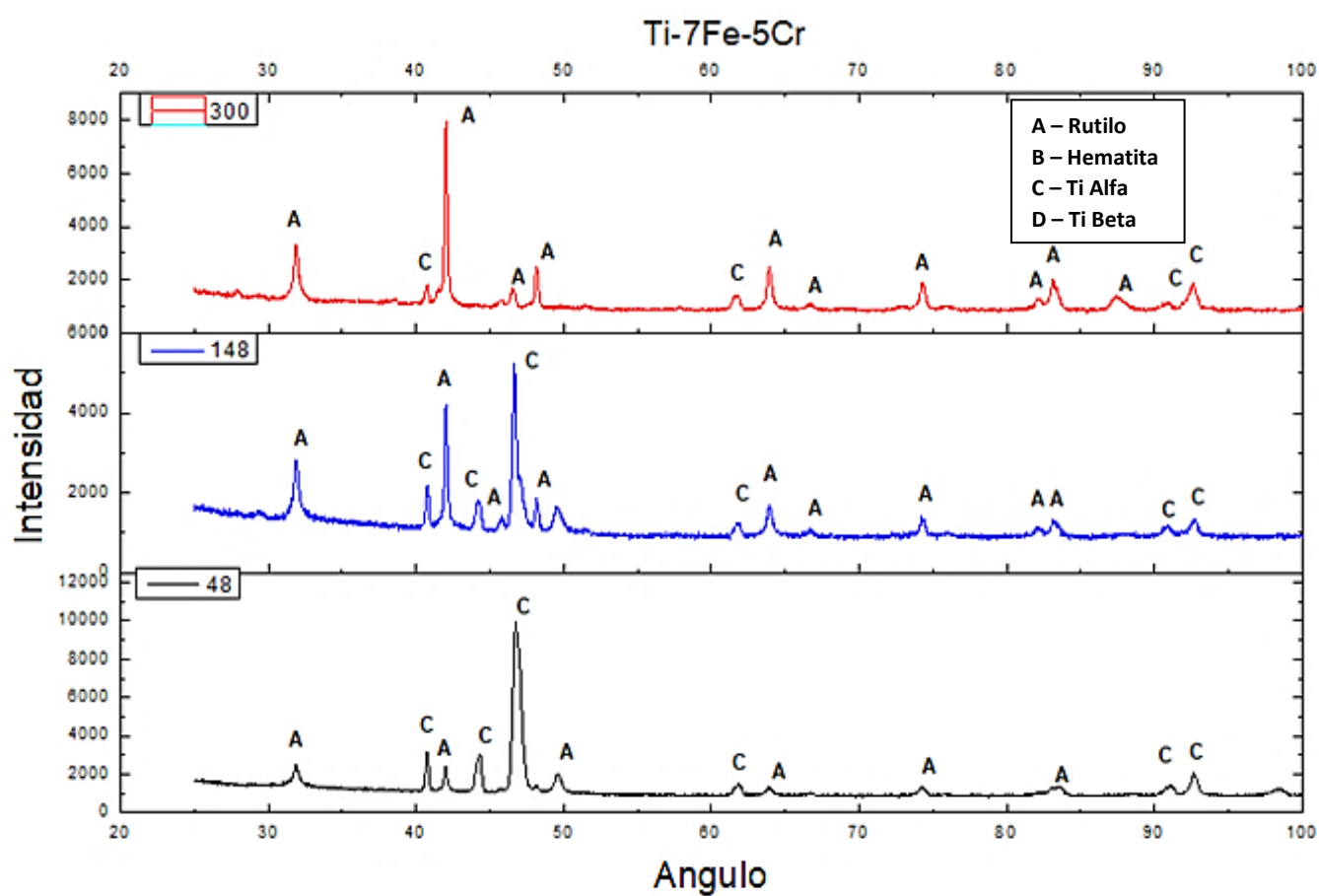
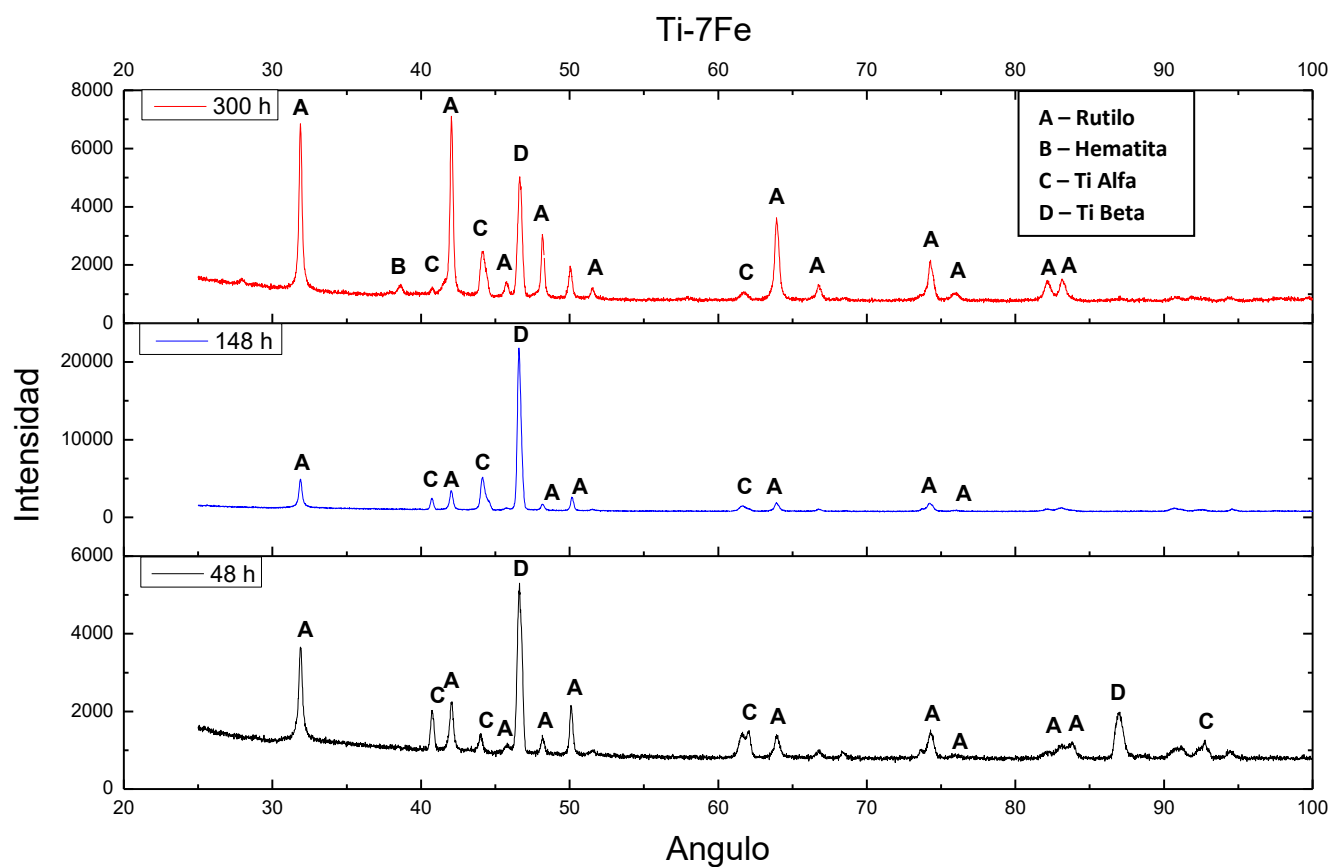


Figura 54 Difractogramas de los materiales expuestos al ensayo de 600 °C

▪ Ensayo de 500 °C

En la Figura 55 se pueden ver los difractogramas obtenidos a partir de las probetas ensayadas a 500 °C. En ellos se puede distinguir que el pico de 38° que identifica al óxido de hierro no llega a aparecer en los materiales Ti-7Fe-5Cr y Ti-7Fe-3Al como era de esperar según el análisis de las capas de óxido; en cambio sí se puede apreciar ligeramente en la composición de Ti-7Fe al terminar las 300 horas de ensayo.



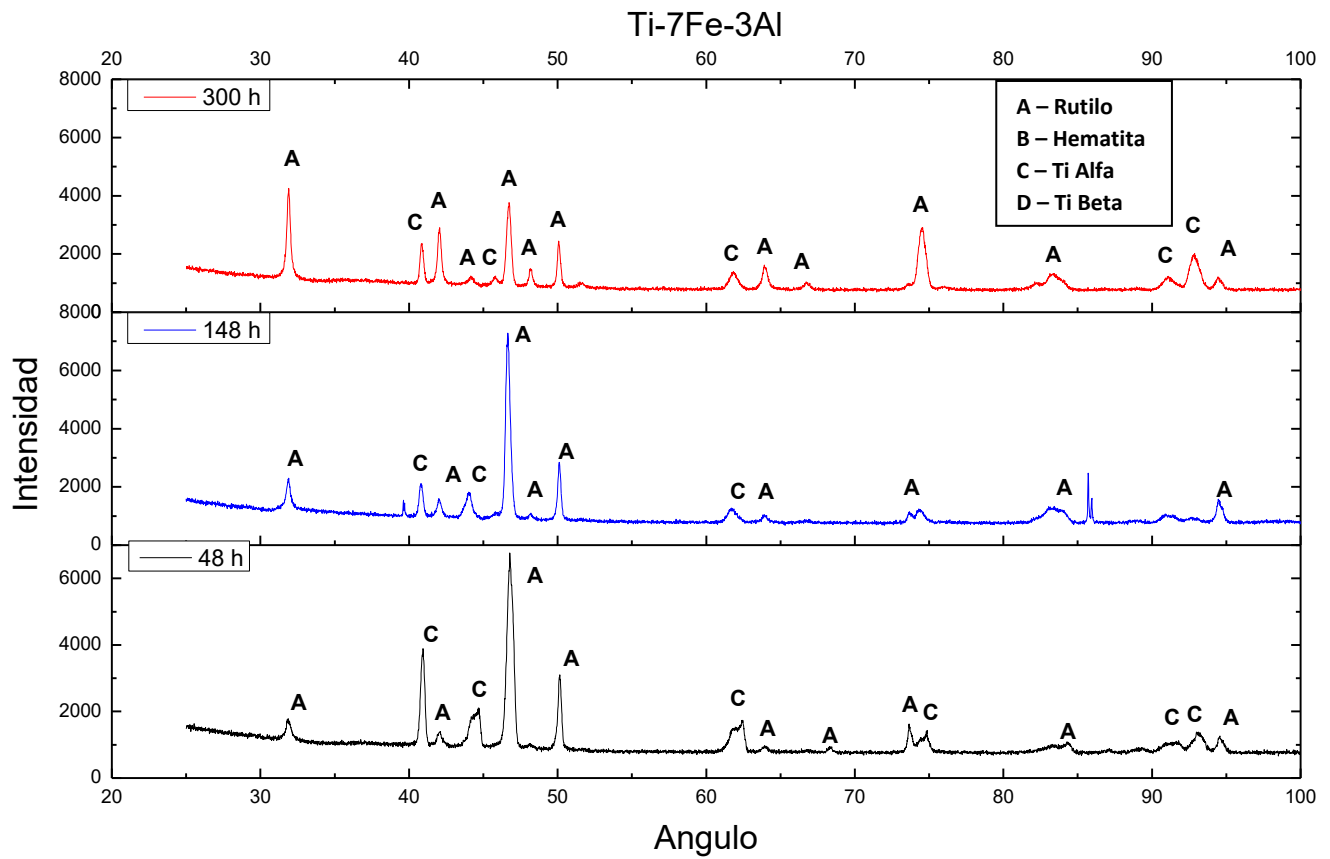


Figura 55 Difractogramas de los materiales expuestos al ensayo de 500 °C

5. Conclusiones

Se ha logrado con éxito la fabricación de todas las aleaciones propuestas al comienzo de este proyecto, obteniendo materiales homogéneos y libres de la presencia de intermetálicos. El añadido de Hidruro de Titanio como polvo de partida mejora aspectos como la porosidad final o la compactación, pero con la desventaja de que se tiene un menor control dimensional de las piezas.

Teniendo como base la composición Ti-7Fe, la adición de Cromo aumenta las densidades finales obtenidas y por el contrario el aluminio al tener una difícil sinterabilidad aumenta la cantidad de poros desarrollados. Los análisis de microscopia electrónica y de difracción de rayos X desvelan que la mayor proporción de fase beta se encuentra en el material Ti-7Fe-5Cr, seguido por el Ti-7Fe y el Ti-7Fe-3Al, ambos con una microestructura bimodal bien definida.

Los ensayos de oxidación realizados en este proyecto revelan hasta dos cinéticas distintas de formación de óxidos; por un lado, a temperaturas de 600 °C los materiales Ti-7Fe y Ti-7Fe-5Cr desarrollan óxidos de hierro en su superficie que empeoran el comportamiento general frente a oxidación. Por el contrario, la adición de aluminio inhibe la formación de estos óxidos, encontrando muy poca cantidad en sus capas superficiales.

Durante el ensayo a 500 °C la formación de óxidos de hierro fue prácticamente nula en todas y cada una de las composiciones, creando una sola capa de rutilo que protege en gran medida todo el material.

A partir de estos dos ensayos se puede concluir que la porosidad no es un factor determinante en el comportamiento general frente a oxidación de los materiales; en su lugar la cantidad de fase beta desarrollada en la microestructura sí parece influir en temperaturas alrededores de 600 °C.

El estudio planteado sobre la cinética de formación de óxidos a partir de la introducción del aluminio y el cromo ha sido un éxito; se han comprobado los efectos producidos por cada uno de ellos en diferentes rangos de temperatura y estos resultados se podrán utilizar para desarrollar futuras aplicaciones en la industria.

6. Líneas futuras

La utilización del Hidruro de Titanio ha demostrado ser de gran utilidad en los procesos pulvimetalúrgicos, no solo es un método menos costoso de producción de polvo, sino que también proporciona mejoras en diversas propiedades de los materiales. Las líneas de investigación a corto plazo se verían relacionadas en ajustar los procesos de sinterización; un ejemplo sería en lugar de utilizar etapas isotérmicas durante la fase de deshidrogenización del Hidruro se podrían reducir las velocidades de calentamiento en ese mismo rango de temperaturas. De este modo quizás se podría reducir la porosidad residual con el consiguiente aumento de las distintas propiedades.

El comportamiento a oxidación se ha demostrado que varía principalmente según la microestructura desarrollada, si se sigue este razonamiento con la utilización de recubrimientos o tratamientos térmicos que modifiquen la tipología de microestructura entonces también se lograría cambiar el comportamiento a oxidación del material.

Sería interesante realizar diversos ensayos de corrosión electrolítica, microdureza y cuantificación de oxígeno de las muestras, de esta forma se comprendería mejor la influencia de cada uno de los elementos en el material final. Ensayos como la resistencia a fluencia y fatiga serían muy recomendable realizarlos también; este tipo de materiales, especialmente en la rama aeroespacial, trabajan durante periodos bastante prolongados, por lo que se debería comprobar sus propiedades respecto a estos esfuerzos.

En relación al estudio sobre la cinética de oxidación se podrían observar bajo microscopia electrónica las probetas extraídas a 48 y 148 horas, de esta manera también se observaría la secuencia temporal de formación de los óxidos.

7. Planificación, presupuesto y marco regulador.

■ Planificación

La duración total del proyecto fue de 8 meses y consta principalmente de tres fases. La búsqueda bibliográfica, el tiempo dedicado en el laboratorio y el periodo de escritura del informe final.

- La primera fase consiste en la búsqueda continua de bibliografía sobre el estado del arte en relación con la metalurgia del Titanio. Una vez recopilada la suficiente información como para entender los fundamentos básicos del trabajo entonces el siguiente objetivo es el diseño y selección de las composiciones finales de estudio.
- La siguiente etapa consiste en el trabajo de laboratorio; producción de los materiales y ensayos experimentales. De forma paralela y mientras terminan los experimentos también se comienza la etapa de escritura de la memoria.
- Uno de los puntos clave en la planificación de proyectos es la constante redacción del informe, no obstante, en múltiples ocasiones los ensayos de laboratorio pueden actuar como factor limitante, obligando a posponer el trabajo de escritura por un breve periodo.
- Las conclusiones serán producto de la combinación de los resultados y de la información bibliográfica recopilada.

El trabajo de fin de grado fue realizado durante la primera mitad del año 2017, combinando las clases lectivas del cuarto año de carrera y las posteriores prácticas de empresa externas a la universidad.

Los inicios del proyecto datan del 20 de diciembre de 2016 hasta el 18 de septiembre de 2017, con un horario dedicado a la realización del proyecto correspondiente a aproximadamente tres horas diarias por día laboral de la semana lo que hacen un cómputo total de 564 horas trabajadas.

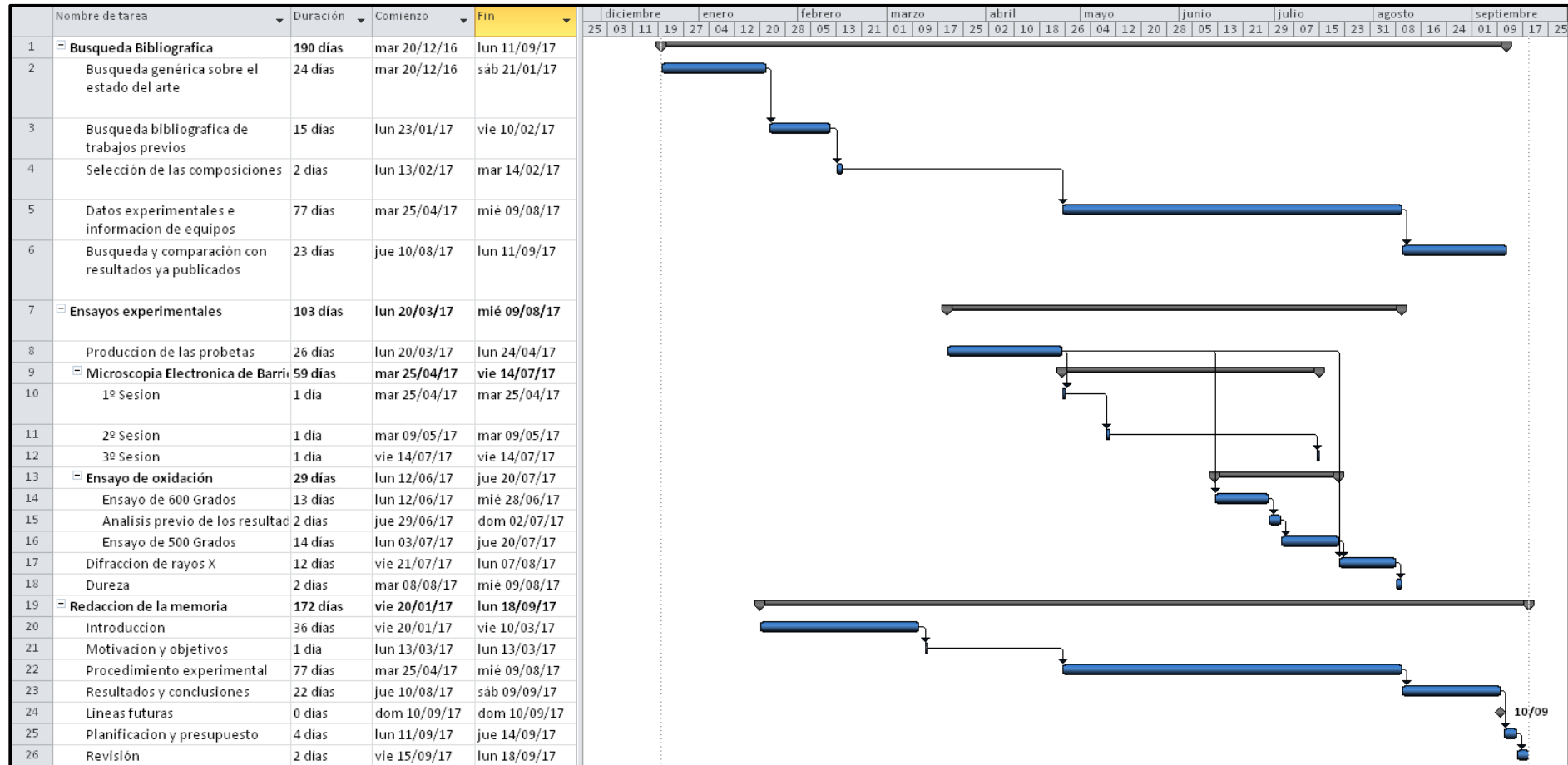


Figura 56 Diagrama de Gantt

■ Presupuesto

La contabilidad sobre el presupuesto utilizado durante todo el proyecto puede dividirse en tres apartados: el gasto del personal que incluye tanto el tiempo invertido por el tutor como el del personal auxiliar de laboratorio y el del alumno, los costes producidos por la adquisición de las licencias software y por último el material y equipo utilizado para la realización del trabajo.

- El tiempo invertido por el tutor va dedicado a la realización de tutorías y trabajo en grupo que sirve como guía para la correcta realización del proyecto por parte del alumno. De igual manera también se incluirá el trabajo del personal de laboratorio, calculado a partir del coste unitario por hora.
- Entre el software utilizado tenemos el programa ThermoCalc, utilizado para la obtención de los diagramas de fase, el paquete de office para la realización del informe, el programa Origin para la creación de gráficas o tablas y el programa Match para el análisis de DRX. Todos ellos con una licencia de utilización de 1 año.
- Respecto a los recursos utilizados se incluye el gasto amortizado de la utilización de los equipos y los gastos directos ocasionados por la compra de los materiales. El periodo de amortización lineal de los equipos será de 20 años, con un periodo de uso de 8 horas diarias por 251 días laborables al año. (40160 horas)

Tabla 27 Costes de personal

	Personal investigador		
	Tiempo dedicado (horas)	Coste unitario (€/horas)	Coste Total (€)
Tutor	37	38	1406
Personal de laboratorio	25	20	500
Alumno	564	15	8460

Tabla 28 Coste informático

	Software			
	Precio (€)	Tiempo de uso (meses)	Licencia	Coste Total (€)
ThermoCalc	5000	6 meses	1 año	2500
Origin	1299	6 meses	1 año	649,5
Paquete Office	1320	6 meses	1 año	660
Match! XRD	Free Trial	-	-	0
COD XRD Database	Free	-	-	0

Tabla 29 Coste de materiales

	Material			
	Precio (€)	Periodo de uso (horas)	Amortización (horas)	Coste (€)
SEM	22600	4	40160	2.25
DRX	30 (€/análisis)	-	-	90
Aluminio	0.176 (€/g)	-	-	0.52
Cromo	1.08 (€/g)	-	-	5.4
Hidruro de Titanio	120 (€/kg)	-	-	36
Hierro	0.16 (€/g)	-	-	3.53
Prensa	4300	7	40160	0,75
Horno mufla	590	625	40160	9.18
Horno de vacío	10500	60	40160	15.6
Equipo metalografía	8500	50	40160	10.58
Durómetro	3400	3	40160	0.25
Samsung 850 EVO SSD	97.95	-	-	97.95
Préstamo Interbibliotecario	80	-	-	80
Setaram Setsys Evolution	7500	36	40160	6.72
Material Metalográfico	63.15	-	-	63.15

Costes Totales	12347.38 €
----------------	------------

■ Marco regulador.

En todo momento la realización de este proyecto ha estado ligada a un alto carácter investigador, de esta manera el marco legislativo aplicable no ha sido extenso. De entre las normas aplicables podemos encontrar:

- Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 que describe las competencias generales sobre los laboratorios de ensayos utilizados.
- Norma UNE-EN ISO 6507-1:2006 ERRATUM:2011 sobre las técnicas de realización de los ensayos de dureza Vickers

En relación al marco que controla la determinación de densidad y porosidad abierta de materiales metálicos sinterizados existe la norma UNE-EN ISO 2738:2000, pero con la introducción del Hidruro de Titanio y los consecuentes cambios durante la sinterización, la norma se tomó como no aplicable.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Celda unidad de fase Alfa [5].....	10
Figura 2 Celda unidad de fase Beta [5].....	10
Figura 3 Efecto de los elementos aleantes en los diagramas de fase [5]	12
Figura 4 Diagrama de fases esquemático de aleaciones $\alpha + \beta$ [11].....	12
Figura 5 Secuencia de aparición de fases en el Hidruro.....	16
Figura 6 Aplicaciones de las Aleaciones de Titanio	17
Figura 7 Motor a reacción GE-90 [6]	19
Figura 8 HTP del Airbus A380 [21].....	19
Figura 9 Placa protectora de Titanio [22].....	20
Figura 10 Cambios microestructurales durante la sinterización.....	23
Figura 11 Propagación de los átomos por difusión [24]	23
Figura 12 Reacciones entre capas y mecanismos de transporte para oxidación en alta temperatura: (a) movimiento de cationes (b) movimiento de aniones. [25]	25
Figura 13 Diagramas de fase del sistema Ti-7Fe-xAl calculados mediante el software ThermoCalc	29
Figura 14 Diagramas de fase del sistema Ti-7Fe-xCr calculados mediante el software ThermoCalc	30
Figura 15 Esquema sobre la doble reacción de descomposición del hidrógeno [16].....	31
Figura 16 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe-5Cr	32
Figura 17 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe-3Al.....	32
Figura 18 Diagrama DTA-TG de la composición Ti-7Fe	33
Figura 19 Curva de compresibilidad de las mezclas de polvos preparadas	34
Figura 20 Ciclos termicos de sinterización	35
Figura 21 Corte transversal [42].....	35
Figura 22 Proceso de adhesión de la capa de cobre	36
Figura 23 Representacion esquematica de las etapas del ensayo.....	39
Figura 24 Montaje de las probetas en la barquilla.....	40
Figura 25 Distribucion de las muestras en la barquilla	40
Figura 26 Difractómetro de Rayos X (Esquema) [45]	41
Figura 27 Sección de incidencia de los rayos X	41
Figura 28 Representación de porosidades.....	44
Figura 29 Dureza HV30 de los materiales sinterizados estudiados	45
Figura 30 Comparación de la porosidad frente a los valores de dureza.....	46
Figura 31 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe tomadas con distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x	48
Figura 32 Diagrama de fase de equilibrio para el sistema Ti-Fe [3]	49
Figura 33 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-5Cr tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x	50
Figura 34 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-3Al tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x (E) BSE 200x.....	51
Figura 35 Imágenes resaltados por Software (A) Ti-7Fe-5Cr BSE 1000x (B) Ti-7Fe-3Al BSE x1000 (C) Ti-7Fe BSE x1000.....	53
Figura 36 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x	54
Figura 37 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-5Cr tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 2500x	55

Figura 38 Imágenes de SEM del material Ti-7Fe-3Al tomadas a distintos aumentos (A) SE 100x (B) SE 200x (C) BSE 1000x (D) BSE 5000x (E) BSE 200x.....	57
Figura 39 Imágenes resaltados por Software (A) Ti-7Fe-5Cr BSE 1000x (B) Ti-7Fe BSE x1000 (C) Ti-7Fe-3Al BSE 1000x	58
Figura 40 Borde de la probeta.....	59
Figura 41 Difractogramas de rayos X de los materiales fabricados	60
Figura 42 Ordenación de las probetas	61
Figura 43 Imágenes de las etapas del ensayo de 600 °C.....	61
Figura 44 Imágenes de las etapas del ensayo de 500 °C.....	62
Figura 45 Ganancia de masa de los materiales Ti-7Fe a 600 °C.....	63
Figura 46 Ganancia de masa de los materiales ensayados a 600 °C.....	63
Figura 47 Ganancia de masa de los materiales en ensayos de 500 °C y 530 °C.....	64
Figura 48 Imágenes del SEM (BSE-2000x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-5Cr.....	66
Figura 49 Imagen del SEM (BSE-2500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe.....	67
Figura 50 Imagen del SEM (BSE-5000x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-3Al	68
Figura 51 Imagen del SEM (BSE-1500x) sobre la superficie del material Ti.....	69
Figura 52 Imagen del SEM (BSE-6500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe-5Cr	70
Figura 53 Imagen del SEM (BSE-3500x) sobre la superficie del material Ti-7Fe.....	71
Figura 54 Difractogramas de los materiales expuestos al ensayo de 600 °C.....	72
Figura 55 Difractogramas de los materiales expuestos al ensayo de 500 °C.....	74
Figura 56 Diagrama de Gantt	78

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Técnicas PM de obtención de Titanio.....	7
Tabla 2 Comparación de los metales más utilizados en Ingeniería	8
Tabla 3 Grados comerciales del Titanio	13
Tabla 4 Aleaciones de Ti comerciales ($\alpha+\beta$)	13
Tabla 5 Aleaciones comerciales de Ti β metaestables	14
Tabla 6 Propiedades del Cromo y Aluminio	15
Tabla 7 Materiales de partida	27
Tabla 8 Densidades relativas de los materiales sinterizados según el ciclo térmico	42
Tabla 9 Valores de densidad de los materiales sinterizados.....	43
Tabla 10 Valores de porosidad de las aleaciones sinterizadas	43
Tabla 11 Pérdidas de masa y volumen de los materiales sinterizados según el ciclo 2.....	44
Tabla 12 Valores de dureza Vickers HV30 para distintas aleaciones según datos recogidos en la bibliografía	45
Tabla 13 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contrastes oscuro y brillante en el material Ti-7Fe sinterizado a 1250 °C.....	49
Tabla 14 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-5Cr sinterizado a 1250 °C	50
Tabla 15 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-3Al sinterizado a 1250 °C.....	52
Tabla 16 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases en imágenes x1000 de todos los materiales sinterizados a 1250°C.....	52
Tabla 17 Cuantificación de los contrastes rojo y blanco con el programa ImageJ sobre los materiales sinterizados a 1250 °C	52
Tabla 18 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe sinterizado a 1300 °C	55
Tabla 19 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases de contraste oscuro y brillante en el material Ti-7Fe-5Cr sinterizado a 1300 °C	56
Tabla 20 Análisis semi-cuantitativo por EDS de las fases en imágenes x1000 de todos los materiales sinterizados a 1300°C.....	58
Tabla 21 Cuantificación de los contrastes rojo y blanco con el programa ImageJ sobre los materiales sinterizados a 1300 °C	58
Tabla 22 Balance semi-cuantitativo de puntos en el Material Ti-7Fe-5Cr	67
Tabla 23 Balance semi-cuantitativo en el Material Ti-7Fe	68
Tabla 24 Balance semi-cuantitativo de puntos en el Material Ti-7Fe-Al	69
Tabla 25 Análisis EDS se la capa de óxido en el material Ti-7Fe-5Cr (500°C)	70
Tabla 26 Análisis cuantitativo Rietveld sobre las muestras del ensayo de 600 °C.....	71
Tabla 27 Costes de personal	79
Tabla 28 Coste informático	79
Tabla 29 Coste de materiales	80

REFERENCIAS

- [1] A. M. Montero, "Comportamiento de corrosión y oxidación en una aleación de Titanio de bajo coste producida con tecnologías de polvo," 2016.
- [2] F. H. S. Froes, M. N. Gungor, and M. Ashraf Imam, "Cost-affordable titanium: The component fabrication perspective," *JOM*, vol. 59, no. 6, pp. 28–31, Jun. 2007.
- [3] P. García Esteban, "Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste," Tesis Doctoral, UC3M, 2009.
- [4] P. G. Esteban, L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, "PM processing and characterisation of Ti-7Fe low cost titanium alloys," *Powder Metall.*, vol. 54, no. 3, 2011.
- [5] C. (Christoph) Leyens, M. (Manfred) Peters, John Wiley & Sons., and Wiley InterScience (Online service), *Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications*. Wiley-VCH, 2003.
- [6] G. (Gerd) Lütjering and J. C. (James C. Williams), *Titanium*. Springer, 2003.
- [7] M. Q. Francis H. (Sam) Froes, "A perspective on the future of titanium powder metallurgy," in *Titanium Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015, pp. 601–608.
- [8] F. H. (Sam) Froes, "A historical perspective of titanium powder metallurgy," in *Titanium Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015, pp. 1–19.
- [9] V. Samarov and D. Seliverstov, "Fabrication of near-net-shape cost-effective titanium components by use of prealloyed powders and hot isostatic pressing," in *Titanium Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015, pp. 313–336.
- [10] J. W. Nicholson, *The chemistry of medical and dental materials*. Royal Society of Chemistry, 2002.
- [11] V. A. Joshi, *Titanium alloys : an atlas of structures and fracture features*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [12] J.-W. Yoon, Y.-T. Hyun, J.-H. Kim, J.-T. Yeom, and S.-Y. Yoon, "Effect of Fe on the high temperature oxidation of Ti-Al-Fe alloys," *Korean J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 7, 2011.
- [13] O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. S. Moxson, K. A. Bondareva, and F. H. S. Froes, "Titanium powder metallurgy for automotive components," *Mater. Technol.*, vol. 17, no. 1, 2002.
- [14] H. Wang *et al.*, "Titanium and Titanium Alloy via Sintering of TiH₂," *Key Eng. Mater.*, vol. 436, pp. 157–163, 2010.
- [15] O. M. Ivasishin, A. N. Demidik, and D. G. Savvakina, "Use of titanium hydride for the synthesis of titanium aluminides from powder materials," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 38, no. 9–10, pp. 482–487, Sep. 1999.
- [16] G. Chen, K. D. Liss, G. Auchterlonie, H. Tang, and P. Cao, "Dehydrogenation and Sintering of TiH₂: An In Situ Study," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no. 6, pp. 2949–2959, Jun. 2017.
- [17] C. Jiménez *et al.*, "Decomposition of TiH₂ studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 16, 2011.

- [18] H. P. Tang and J. Wang, "Porous titanium structures and applications," in *Titanium Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015, pp. 533–554.
- [19] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, and P. Thomsen, *Titanium in Medicine : Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [20] R. R. Boyer, J. C. Williams, X. Wu, and L. P. Clark, "26 – A realistic approach for qualification of PM applications in the aerospace industry," in *Titanium Powder Metallurgy*, 2015, pp. 497–514.
- [21] "Airbus' Getafe, Spain production facility delivers the first A350-1000 horizontal tail plane | Airbus Press release." [Online]. Available: <http://www.aircraft.airbus.com/presscentre/pressreleases/press-release-detail/detail/airbus-getafe-spain-production-facility-delivers-the-first-a350-1000-horizontal-tail-plane/>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [22] "Image: Tesla Model S added battery shield - half-tube, black titanium plate, T-section, from front to rear, size: 1024 x 680, type: gif, posted on: April 9, 2014, 9:17 pm - Green Car Reports." [Online]. Available: http://www.greencarreports.com/image/100463202_tesla-model-s-added-battery-shield-half-tube-black-titanium-plate-t-section-from-front-to-rear. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [23] ASM International. Handbook Committee., *ASM handbook*. .
- [24] L. F. Pease and W. G. West, *Fundamentals of powder metallurgy*. Metal Powder Industries Federation, 2002.
- [25] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. (Frederick S. . Pettit, *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. Cambridge University Press, 2006.
- [26] D.-B. Lee, "Effect of Fe on the high temperature oxidation of TiAl alloys," *Met. Mater. Int.*, vol. 11, no. 4, pp. 313–317, Aug. 2005.
- [27] H. Fujii, "Strengthening of $\alpha+\beta$ titanium alloys by thermomechanical processing," *Mater. Sci. Eng. A243*, pp. 103–108, 1998.
- [28] J. Lu *et al.*, "Electrochemical corrosion behavior and elasticity properties of Ti–6Al–xFe alloys for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 36–44, 2016.
- [29] N. V Pimenova and T. L. Starr, "Electrochemical and corrosion behavior of Ti–xAl–yFe alloys prepared by direct metal deposition method," *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 2042–2049, 2006.
- [30] S. Tkachenko, O. Datskevich, K. Dvořák, Z. Spotz, L. Kulak, and L. Čelko, "Isothermal oxidation behavior of experimental Ti–Al–Si alloys at 700 °C in air," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 1098–1108, Feb. 2017.
- [31] S. W. Lee, K. M. Kim, C. H. Park, J. K. Hong, J.-T. Yeom, and D. S. Shih, "Effects of TiFe Intermetallic Compounds on the Tensile Behavior of Ti-4Al-4Fe-0.25Si Alloy," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no. 2, pp. 561–567, 2017.
- [32] B. Gunawarman, M. Niinomi, T. Akahori, T. Souma, M. Ikeda, and H. Toda, "Mechanical properties and microstructures of low cost β titanium alloys for healthcare applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, pp. 304–311, 2005.
- [33] M. Niinomi, T. Akahori, T. Souma, M. Ikeda, H. Toda, and K. Terashima, "Fatigue

- Characteristics of Low Cost Titanium Alloys for Healthcare and Medical Applications," *Mater. Trans.*, vol. 46, pp. 1570–1577, 2005.
- [34] J. Syarif, E. Kurniawan, Z. Sajuri, and M. Omar, "Influence of iron on phase stability and corrosion resistance of Ti-15% Cr alloy," *Sains Malaysiana*, vol. 42, pp. 1775–1780, 2013.
- [35] J. Y. Lee, J. H. Kim, S. Il Park, and H. M. Lee, "Phase equilibrium of the Ti–Cr–V ternary system in the non-burning b-Ti alloy region," *J. Alloys Compd.*, vol. 291, pp. 229–238, 1999.
- [36] S. Wang *et al.*, "Thermodynamic modeling of Ti-Fe-Cr ternary system," *Calphad*, vol. 56, pp. 160–168, 2017.
- [37] W.-F. Ho, T.-Y. Chiang, S.-C. Wu, and H.-C. Hsu, "Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti–Cr alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 468, no. 1, pp. 533–538, 2009.
- [38] W.-F. Ho, C.-H. Pan, S.-C. Wu, and H.-C. Hsu, "Mechanical properties and deformation behavior of Ti–5Cr–xFe alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 472, no. 1, pp. 546–550, 2009.
- [39] H.-C. Hsu, C.-H. Pan, S.-C. Wu, and W.-F. Ho, "Structure and grindability of cast Ti–5Cr–xFe alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 474, no. 1, pp. 578–583, 2009.
- [40] B. Sharma, S. K. Vajpai, and K. Ameyama, "Microstructure and properties of beta Ti–Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 978–986, Jan. 2016.
- [41] D. Favez, J.-D. Wagnière, and M. Rappaz, "Au–Fe alloy solidification and solid-state transformations," *Acta Mater.*, vol. 58, pp. 1016–1025, 2009.
- [42] B. Bousfield, *Surface preparation and microscopy of materials*. Wiley, 1992.
- [43] M. Aballe and P. Adeva Ramos, *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X*. Rueda, 1996.
- [44] S. A. Tspas, E. Gordo, and A. Jiménez-Morales, "Oxidation and corrosion protection by halide treatment of powder metallurgy Ti and Ti6Al4V alloy," *Corros. Sci.*, vol. 88, pp. 263–274, Nov. 2014.
- [45] B. D. (Bernard D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [46] "Difference between XRD and EDX techniques." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/post/What_is_the_difference_between_XRD_and_EDX_techniques. [Accessed: 19-Aug-2017].
- [47] V. Takáts *et al.*, "Ti oxidation states in Zn(Ti) coating of hot-dip galvanized steels," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 326, 2017.
- [48] "Aleaciones de alta temperatura." [Online]. Available: <https://www.neonickel.com/es/high-temperature-alloys/>. [Accessed: 06-Sep-2017].
- [49] D. J. (David J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Second edi. John Fedor, 2015.